

Resumen

Las normativas europeas que regulan las emisiones de gases contaminantes generados por los vehículos de combustión interna son cada vez más restrictivas. Este hecho ha obligado a los fabricantes de automóviles a emplear gran cantidad de recursos para diseñar e implementar sistemas que permitan cumplir las normativas vigentes. En el caso de los vehículos equipados con motor Diésel uno de los sistemas de eliminación de contaminantes más importante es el catalizador de oxidación.

El presente proyecto ha consistido en el desarrollo de un programa en entorno Matlab que permita evaluar el desempeño de catalizadores de oxidación para vehículos equipados con motores Diésel en base a una serie de parámetros de diseño propios del catalizador y de las características del motor asociado.

El principal objetivo que se pretende alcanzar con el desarrollo del programa es la obtención de información relativa al futuro rendimiento de un catalizador de oxidación durante la fase de diseño del mismo, de esta forma se puede evaluar si el diseño es adecuado antes de la construcción de prototipos y la realización de ensayos.

El método de trabajo seguido para el desarrollo del programa ha consistido en recopilar información sobre el funcionamiento de catalizadores de oxidación utilizados actualmente en la industria de la automoción. Posteriormente se ha establecido un modelo teórico a partir del cual se ha desarrollado el programa y finalmente se ha evaluado la coherencia de los cálculos efectuados por el programa con los resultados esperados.

Los resultados obtenidos por medio del programa son coherentes con el comportamiento esperado para un catalizador de oxidación, de esta manera se asume que el programa en su estado actual es útil para la realización de un primer dimensionado que constituya el estado inicial en el desarrollo de nuevos catalizadores de oxidación.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	5
2. LISTADO DE FIGURAS	9
3. LISTADO DE TABLAS	12
4. INTRODUCCIÓN	13
4.1. Objetivos del proyecto	13
4.2. Alcance del proyecto	13
5. FUNDAMENTOS DE LOS MOTORES DIÉSEL	15
5.1. Principios fundamentales de la combustión Diésel	15
5.2. Formación de contaminantes en motores Diésel	17
5.2.1. Hidrocarburos y monóxido de carbono	17
5.2.2. Otros contaminantes	19
5.3. Impacto ambiental de los motores Diésel	20
6. NORMATIVA APLICABLE	23
7. CONTROL DE EMISIONES EN MOTORES DIÉSEL	25
7.1. Sistemas para la eliminación de hidrocarburos y CO	26
7.2. Sistemas para la eliminación de otros contaminantes	27
7.2.1. Sistemas de eliminación de partículas	27
7.2.2. Sistemas de eliminación de óxidos de nitrógeno	30
8. MODELO TEÓRICO DEL CATALIZADOR DE OXIDACIÓN	34
8.1. Estructura y partes de un catalizador de oxidación	35
8.1.1. Sustrato	35
8.1.2. washcoat o recubrimiento	37
8.1.3. Elementos activos, el metal precioso	37
8.2. Funcionamiento de un catalizador de oxidación	39
8.3. Formulación del modelo teórico	41
8.3.1. Expresiones de la cinética química	42
8.3.2. Expresiones del balance energético	43
8.3.3. Expresiones del balance de masa	45
8.3.4. Resolución matemática del modelo	47



9. PROGRAMA PARA EL DISEÑO DE CATALIZADORES	51
9.1. Estructura del programa	51
9.1.1. Datos de entrada	54
9.1.2. Expresión de los resultados.....	55
10. RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS	61
10.1. Estudio de la influencia de la temperatura de trabajo	61
10.2. Calculo del incremento de temperatura adiabático	63
10.3. Influencia de la cantidad de metal precioso	64
10.4. Influencia de la distribución de metales preciosos	65
11. IMPACTO AMBIENTAL	69
12. ANÁLISIS ECONÓMICO	73
12.1. Coste de desarrollo.....	73
12.2. Estimación de impacto económico	75
CONCLUSIONES	79
AGRADECIMIENTOS	81
BIBLIOGRAFÍA	83
Referencias bibliográfica.....	83
Bibliografía complementaria	86



1. Glosario

A: Área frontal de las celdas de catalizador (m^2).

A_i : Factor preexponencial de la reacciones de oxidación ($\text{mol}\cdot\text{K}/\text{s}\cdot\text{m}^2$).

$a(x)$: Función de distribución de superficie de metal precioso (m^2/m^3).

CAFE: Clean Air For Europe.

$c_{p,g}$: Calor específico de los gases de escape ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$).

$c_{p,s}$: Calor específico del sustrato ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$).

CVS: Constant Volume Sampling.

d: Diámetro hidráulico (m).

D: Densidad de celdas (n/m^2).

D_{i-j} : Coeficiente de difusión de la especie i en el medio j (m^2/s).

DOC: Diesel Oxidation Catalyst.

DPF: Diesel Particle Filter.

ΔH_{CO} : Entalpía de reacción de la oxidación del monóxido de carbono (J/mol).

$\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_6}$: Entalpía de reacción de la oxidación de hidrocarburos de rápida oxidación (J/mol).

ΔH_{CH_4} : Entalpía de reacción de la oxidación de hidrocarburos de lenta oxidación (J/mol).

ΔH_{H_2} : Entalpía de reacción de la oxidación del hidrógeno (J/mol).

E_a : Energía de activación (J/mol).

$E_{\text{ads}1}$: Energía de activación asociada a la adsorción del monóxido de carbono (J/mol).

$E_{\text{ads}2}$: Energía de activación asociada a la adsorción de hidrocarburos (J/mol).

$E_{\text{ads}3}$: Energía de activación asociada a la adsorción de la combinación de HC y CO (J/mol).

E_{aCO} : Energía de activación para la oxidación del monóxido de carbono (J/mol).



Ea_{C₃H₆}: Energía de activación, oxidación de los hidrocarburos de oxidación rápida (J/mol).

Ea_{CH₄}: Energía de activación, oxidación de los hidrocarburos de oxidación lenta (J/mol).

Ea_{H₂}: Energía de activación para la oxidación del hidrógeno (J/mol).

EGR: Exhaust Gas Recirculation.

GSA: Superficie de catalizador por unidad de volumen (m²/m³).

HC: Hidrocarburos no quemados.

h_t: Coeficiente de convección de los gases de escape (W/m²·K).

K: Constante de reacción (mol·K/s·m²).

K_{ads1}: Término de la constante de adsorción del monóxido de carbono (mol·K/s·m²).

K_{ads2}: Término de la constante de adsorción de los hidrocarburos (mol·K/s·m²).

K_{ads3}: Término de la constante de adsorción de la combinación de HC y CO (mol·K/s·m²).

Kc: Parte de la constante de reacción global asociada a la transferencia de masa (m/s).

k_{m,i}: Coeficiente de convección de masa (m/s).

L: Longitud del catalizador (m).

LNT: Lean NOx Trap.

m: Flujo másico de gases (Kg/s).

M_i: Masa molar (kg/mol).

MIL: Malfunction indicator lamp.

NEDC: New European Driving Cycle.

NOx: Óxidos de Nitrógeno.

Nu: Número de Nusselt, adimensional.

Nu₁: Primer término del cálculo del número de Nusselt, adimensional.

Nu₂: Segundo término del cálculo del número de Nusselt, adimensional.



Nu₃: Tercer término del cálculo del número de Nusselt, adimensional.

OBD: On Board Diagnostics.

PM: Particulate Matter.

Pr: Número de Prandtl, adimensional.

Q_{in}: Calor introducido en el ciclo termodinámico.

Q_{out}: Calor extraído del ciclo termodinámico.

r_{co}: Constante de reacción global para el monóxido de carbono ($\text{mol}\cdot\text{K}/\text{s}\cdot\text{m}^2$).

r_{C₃H₆}: Constante de reacción para los hidrocarburos de oxidación rápida ($\text{mol}\cdot\text{K}/\text{s}\cdot\text{m}^2$).

r_{CH₄}: Constante de reacción para los hidrocarburos de oxidación lenta ($\text{mol}\cdot\text{K}/\text{s}\cdot\text{m}^2$).

r_{H₂}: Constante de reacción para el hidrógeno ($\text{mol}\cdot\text{K}/\text{s}\cdot\text{m}^2$).

Re: Número de Reynolds, adimensional.

R_g: Constante de los gases ideales ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$).

Sc: Número de Schmidt, adimensional.

SCR: Selective Catalytic Reduction.

Sh: Número de Sherwood, adimensional.

Sh₁: Primer término del cálculo del número de Sherwood, adimensional.

Sh₂: Segundo término del cálculo del número de Sherwood, adimensional.

Sh₃: Tercer término del cálculo del número de Sherwood, adimensional.

THC: Hidrocarburos totales.

T_g: Temperatura del gas (K).

T_s: Temperatura del catalizador (K).

v: velocidad del flujo de gases de escape (m/s).

W_{in}: Trabajo introducido en el ciclo termodinámico.



W_{out} : Trabajo obtenido del ciclo termodinámico.

ϵ : Factor de vacío, adimensional.

λ_g : Coeficiente de conducción térmica de los gases de escape (W/m·K).

λ_s : Coeficiente de conducción térmica del sustrato (W/m·K).

μ_g : Viscosidad dinámica del gas (kg/s·m).

ρ_g : Densidad de los gases de escape (kg/m³).

ρ_s : Densidad del sustrato (kg/m³)

ν_g : Viscosidad cinemática del gas (m²/s).

$\omega_{i,s}$: Concentración de gases en el sustrato, fracción de masa.

$\omega_{i,g}$: Concentración de gases en el interior de gas, fracción de masa.

$[CO]_s$: Concentración de CO en el sustrato, fracción de masa.

$[CO]_g$: Concentración de CO en el gas, fracción de masa.

$[C_3H_6]_s$: Concentración hidrocarburos de oxidación rápida en el sustrato, fracción de masa.

$[C_3H_6]_g$: Concentración hidrocarburos de oxidación rápida en el gas, fracción de masa.

$[CH_4]_s$: Concentración hidrocarburos de oxidación lenta en el sustrato, fracción de masa.

$[CH_4]_g$: Concentración hidrocarburos de oxidación lenta en el gas, fracción de masa.

$[H_2]_s$: Concentración de hidrógeno en el sustrato, fracción de masa.

$[H_2]_g$: Concentración de hidrógeno en el gas, fracción de masa.



2. Listado de figuras

Figura 5. 1 Ciclo Diésel [11].	15
Figura 5. 2 Fases del ciclo Diésel [4].	16
Figura 5. 3 Efectos en la salud humana del monóxido de carbono [17].	20
Figura 7. 1 Sistema de tratamiento de gases en vehículos Diésel [7].	25
Figura 7. 2 Funcionamiento general de un catalizador de oxidación.	26
Figura 7. 3 Estructura general de un catalizador de oxidación.	27
Figura 7. 4 Funcionamiento de un filtro de partículas [12].	28
Figura 7. 5 Estructura del sustrato de un filtro de partículas [12].	28
Figura 7. 6 Sección del sustrato de un filtro de partículas [12].	29
Figura 7. 7 Funcionamiento LNT en fase de mezcla pobre [20].	31
Figura 7. 8 Funcionamiento LNT en fase de mezcla rica [20].	31
Figura 7. 9 Funcionamiento general de un sistema SCR [8].	32
Figura 7. 10 Esquema de un sistema SCR [2].	33
Figura 8. 1 Niveles estructurales de un catalizador de oxidación.	35
Figura 8. 2 Ejemplos de sustratos de celda cuadrada y hexagonal [15].	36
Figura 8. 3 Microfotografía de un recubrimiento [9].	37
Figura 8. 4 Comparativa de recubrimientos según su composición [9].	38
Figura 8. 5 Procesos dentro de un catalizador de oxidación.	40



Figura 8. 6 Rendimiento de un catalizador en función de la temperatura [1].	40
Figura 9. 1 Estrategia para el cálculo de las concentraciones dentro del catalizador.	52
Figura 9. 2 Estructura del programa.	53
Figura 9. 3 Evolución de contaminantes dentro del catalizador (540K).	56
Figura 9. 4 Evolución de los contaminantes en el gas (540K).	57
Figura 9. 5 Evolución de la temperatura adiabática (540K).	57
Figura 9. 6 Distribución uniforme de metales preciosos.	58
Figura 9. 7 Evolución de la constante de reacción del CO (540K).	58
Figura 9. 8 Evolución de la constante de reacción del propileno (540K).	59
Figura 9. 9 Evolución de la constante de reacción del metano (540K).	59
Figura 9. 10 Evolución de la constante de reacción del Hidrógeno (540K).	60
Figura 10. 1 Evolución de la concentración de contaminantes (373K).	61
Figura 10. 2 Evolución de la concentración de contaminantes (530K).	62
Figura 10. 3 constante de reacción del CO en función de la temperatura.	62
Figura 10. 4 Temperatura adiabática a 373K.	63
Figura 10. 5 Temperatura adiabática a 540K.	63
Figura 10. 6 Evolución de contaminantes, concentración base de metales preciosos.	64
Figura 10. 7 Evolución de contaminantes para doble de metales preciosos.	65
Figura 10. 8 Perfil de distribución uniforme de metales preciosos.	66



Figura 10. 9 Evolución de contaminantes, distribución uniforme de metales preciosos.	66
Figura 10. 10 Perfil de distribución variable de metales preciosos. _____	67
Figura 10. 11 Evolución de contaminantes, distribución variable de metales preciosos.	67
Figura 11. 1 Producción mundial de metales preciosos [14]. _____	70
Figura 11. 2 Demanda mundial anual de platino [14]. _____	70
Figura 12. 1 Evolución anual del precio del platino [18]. _____	75
Figura 12. 2 Evolución anual del precio del paladio [16]. _____	76
Figura 12. 3 Estimación del coste de metal precioso en un catalizador de oxidación. _	76
Figura 12. 4 Comparación de rendimientos según la distribución del recubrimiento. __	77



3. Listado de tablas

Tabla 5. 1 Tasa de caída según el diámetro de partícula [17].	22
Tabla 6. 1 Valores de contaminante permitidos según la Norma Euro5 [21].	23
Tabla 6. 2 Evolución de los contaminantes permitidos por las normas EURO [21].	24
Tabla 8. 1 Valores cinéticos de las reacciones de eliminación de contaminantes [10].	42
Tabla 8. 2 Constantes de reacción asociadas al proceso de adsorción [22].	43
Tabla 8. 3 Entalpía de las reacciones de oxidación de los contaminantes [10].	45
Tabla 8. 4 Tabla de cambio de nomenclatura.	47
Tabla 9. 1 Condiciones de los gases de escape [19].	55
Tabla 9. 2 Composición de los gases de escape [19].	55
Tabla 11. 1 Impacto ambiental de la minería de metales preciosos [14].	71
Tabla 11. 2 Impacto ambiental global de la extracción de metales preciosos.	71
Tabla 11. 3 Reducción global del impacto ambiental a causa del proyecto.	72
Tabla 12. 1 Relación de costes de personal del proyecto.	73
Tabla 12. 2 Relación de costes de material del proyecto.	74
Tabla 12. 3 Otros costes del proyecto.	74
Tabla 12. 4 Total de costes.	75



4. Introducción

4.1. Objetivos del proyecto

El principal objetivo del presente proyecto es desarrollar un programa que permita evaluar la capacidad de un diseño determinado de catalizador de oxidación para eliminar el monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados generados durante el proceso de combustión en un motor de tipo Diésel.

Por otra parte, el proyecto también pretende dar una idea global acerca de cuáles son los principales contaminantes producidos por los vehículos equipados con motor Diésel y adicionalmente exponer que técnicas se utilizan actualmente para contrarrestarlos.

4.2. Alcance del proyecto

El proyecto se enfoca exclusivamente en los sistemas de control de emisiones empleados en motores de tipo Diésel. En concreto, el sistema que se ha analizado más en profundidad es el catalizador de oxidación.

El estudio está orientado hacia el desarrollo de un programa que pueda ser utilizado durante la fase de diseño de un catalizador de oxidación. El programa en cuestión debe ser capaz de simular a grandes rasgos el comportamiento del catalizador en función de las características de un caudal de gases no tratados provenientes del escape de un motor Diésel. Los puntos que serán analizados por el programa son los siguientes.

- Estudio de la influencia de la temperatura de trabajo de catalizador.
- Cálculo del incremento de temperatura adiabático del catalizador.
- Evaluación de la influencia de la cantidad de metal precioso.
- Evaluación de la influencia de la distribución de metal precioso.





5. Fundamentos de los motores Diésel

Los catalizadores de oxidación se utilizan principalmente en motores de tipo Diésel debido a las particularidades propias de este tipo de tecnología. Con la intención de situar en contexto el trabajo realizado en el presente proyecto a continuación se explicaran una serie de conceptos relativos a los motores de tipo Diésel necesarios para entender el funcionamiento del catalizador.

5.1. Principios fundamentales de la combustión Diésel

Actualmente, la gran mayoría de los vehículos equipados con motores de combustión interna que se comercializan a nivel mundial utilizan motores basados en ciclos de trabajo termodinámicos de 4 tiempos, ya sean de tipo Otto o Diésel. Debido a su mayor rendimiento y gracias al refinamiento en el comportamiento que han experimentado los motores Diésel en los últimos años, este tipo de motores se ha convertido en la alternativa más vendida en varios países de la Unión Europea.

Los motores de tipo Diésel presentan algunas particularidades que los que los diferencian de otras tecnologías y que se describirán a continuación. Con la intención de proporcionar una idea global del desarrollo del ciclo termodinámico característico de este tipo de motores en la imagen 5.1 se ilustran las diferentes fases del ciclo de trabajo.

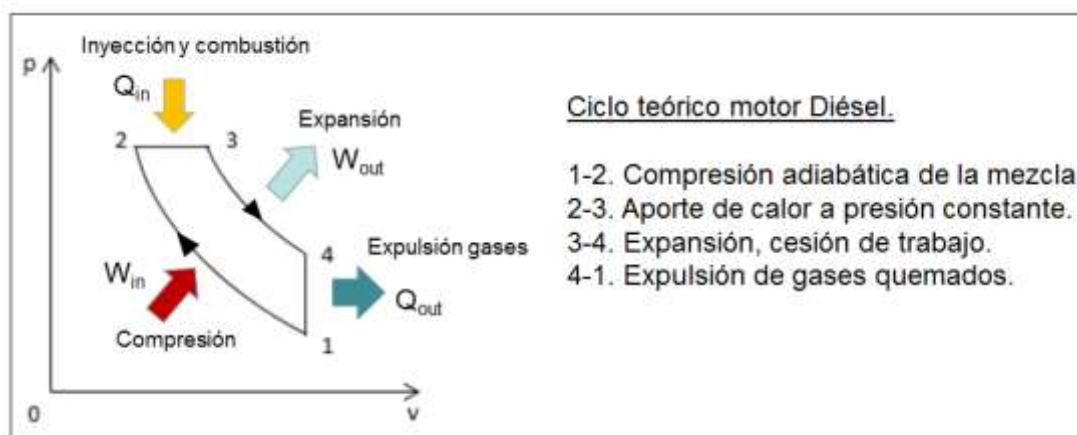


Figura 5. 1 Ciclo Diésel [11].

A continuación se procede a explicar brevemente cada una de las fases.

1-2 Compresión adiabática: El aire que ha sido previamente introducido en el cilindro por el sistema de admisión es comprimido rápidamente sin apenas ceder calor al exterior. La temperatura y la presión del aire se incrementan considerablemente, en esta parte del ciclo se aporta trabajo en forma de compresión por parte del pistón.



2-3 Aporte de calor a presión constante: Cuando el volumen de la cámara de combustión es aproximadamente el mínimo, se inyecta combustible a muy alta presión. Debido a las condiciones de presión y temperatura en el interior del cilindro se produce la autoinflamación de la mezcla de aire y combustible, en esta fase es cuando se aporta calor al ciclo.

3-4 Expansión, cesión de trabajo: A consecuencia del aporte calorífico mencionado en el proceso anterior se produce la expansión de los gases en el interior de la cámara de combustión. Es en este momento en el que el sistema cede trabajo al exterior.

4-1 Expulsión de los gases quemados: Finalmente, una vez terminado el proceso se procede a la expulsión de los gases quemados para comenzar un nuevo ciclo de trabajo.

En la figura 5.2 se aprecia cómo se desarrolla el ciclo en el interior del cilindro de un motor.

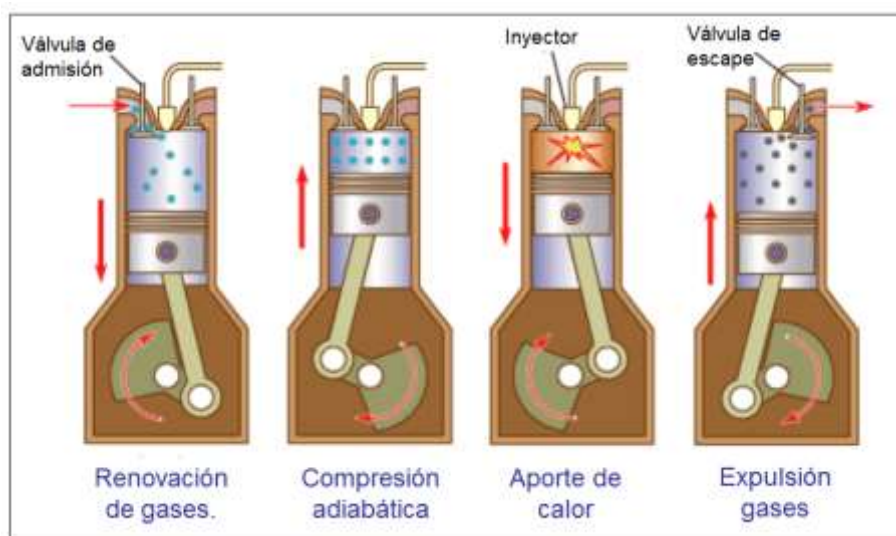


Figura 5. 2 Fases del ciclo Diésel [4].

Los motores de ciclo Diésel son llamados también motores de encendido por compresión, debido a que la combustión se produce automáticamente cuando los gases llegan a unas condiciones de presión y temperatura determinadas. A diferencia de los motores de tipo Otto, en un los motores diésel la combustión no se provoca mediante el aporte de una energía de activación como puede ser el caso de la chispa de una bujía.

Una característica fundamental a tener en cuenta en este tipo de motores es la proporción de aire-combustible de la mezcla que se quema en el pistón. Mientras que en los motores de tipo Otto es necesario que la mezcla sea estequiométrica, en los motores Diésel la mezcla debe ser pobre en combustible, en consecuencia se introduce un exceso de



oxígeno en el interior del cilindro. Este hecho es muy importante en el contexto de este proyecto, ya que la presencia de una gran cantidad de oxígeno gaseoso en los gases de escape de los vehículos Diésel condiciona el tipo de sistemas de tratamiento de gases que pueden equipar este tipo de vehículos.

Finalmente, se considera necesario mencionar que la forma en la que se genera la mezcla aire-combustible en un motor Diésel también tiene consecuencias respecto a la generación de contaminantes. En vehículos de inyección directa de combustible, esto es, los de tipo Diésel y algunos con motor tipo Otto, el combustible se introduce a alta presión en la cámara de combustión. Al introducir el combustible de esta forma la mezcla entre el aire y el combustible no es tan perfecta como en el caso de los vehículos en los que la inyección de combustible se realiza en la admisión. Este se debe a que el combustible que se introduce en forma de aerosol dentro del cilindro, esto propicia la existencia de zonas donde el exceso de combustible genera condiciones equiparables a las de una mezcla rica a pesar de que las condiciones globales dentro del cilindro sean las de una mezcla pobre.

5.2. Formación de contaminantes en motores Diésel

En este apartado se proporciona una visión general de los contaminantes que se generan durante el proceso de combustión en un motor Diésel, haciendo especial énfasis en el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos no quemados (HC) debido a que estos contaminantes son los que se eliminan en un catalizador de oxidación, el cual es el protagonista del presente proyecto.

5.2.1. Hidrocarburos y monóxido de carbono

Los hidrocarburos no quemados y el monóxido de carbono tienen el mismo origen, este tipo de contaminantes se originan a causa de una combustión incompleta de la mezcla de aire y combustible introducida en el cilindro.

Monóxido de carbono. La aparición de monóxido de carbono en cualquier proceso de combustión es consecuencia de una combustión incompleta. En principio, su aparición está asociada a la combustión de mezclas ricas de aire-combustible, ya que un exceso de combustible dificulta la reacción de las moléculas de hidrocarburo con el oxígeno presente en el aire debido a la escasez de oxígeno en comparación. En motores Diésel, este mecanismo de generación se produce mayoritariamente debido a que las condiciones de la mezcla en el cilindro son heterogéneas y por lo tanto existen zonas ricas en combustible dentro del cilindro tal como se ha mencionado anteriormente.



Otra fuente de generación de monóxido de carbono en motores Diésel lo constituyen las zonas en las que la mezcla de aire y combustible es excesivamente pobre. Estas condiciones provocan que la llama no pueda propagarse adecuadamente y en consecuencia el proceso de combustión no se complete.

Hidrocarburos. Su composición es muy compleja y depende fundamentalmente de su origen. Del mismo modo que sucedía con el monóxido de carbono, la distribución heterogénea de la mezcla en motores de ciclo Diésel tiene especial relevancia en la aparición de estos contaminantes ya que se originan también por una combustión incompleta. Este tipo de contaminantes se clasifican en los siguientes grupos.

- **Hidrocarburos totales.** Incluyen parafinas (C2-C20) y olefinas (C2-C4), en los motores Diésel el porcentaje de hidrocarburos con más de 12 átomos de carbono puede llegar a ser del 65% - 80%.
- **Hidrocarburos aromáticos policíclicos.** Son un grupo de compuestos orgánicos que se caracterizan por estar formados por anillos aromáticos.
- **Hidrocarburos carbonílicos.** Especialmente importantes debido a su reactividad. Estos compuestos no están presentes en el combustible, por lo tanto se generan durante la combustión.

las bajas temperaturas dentro del cilindro durante la combustión favorecen la aparición de estos contaminantes. Este fenómeno está relacionado con estrategias para la eliminación de otros contaminantes como la recirculación de gases de escape al cilindro, al introducir gases de escape en la admisión del cilindro se reduce la temperatura de combustión, lo cual es beneficioso para evitar la aparición de óxidos de nitrógeno, pero como contrapartida se empeora la combustión y favorece la emisión de hidrocarburos.

La composición de hidrocarburos escogida para el estudio considera que desde un punto de vista cinético se generan 2 tipos de hidrocarburos durante la combustión. En concreto, los hidrocarburos de oxidación rápida y los de oxidación lenta. El metano se ha escogido como ejemplo de los hidrocarburos oxidación rápida que constituyen un 14% de la mezcla de hidrocarburos, mientras que el propileno representa a los hidrocarburos de oxidación rápida, cuyo porcentaje se corresponde con el 86% restante [10].



5.2.2. Otros contaminantes

Óxidos de Nitrógeno. Existen diferentes mecanismos que explican la formación de óxidos de nitrógeno en la cámara de combustión del cilindro. De todos ellos el más importante es el mecanismo térmico.

El mecanismo térmico se debe a la oxidación del nitrógeno presente en el aire atmosférico a altas temperaturas, la formación de óxidos de nitrógeno implica romper el triple enlace presente entre los átomos de nitrógeno lo cual es muy complicado que suceda cuando uno de los reactivos es el oxígeno molecular. Este mecanismo de reacción comienza a ser importante a partir de 1800-2000 K.

Dióxido de carbono. El dióxido de carbono es un producto natural de las reacciones de combustión, tal como se puede comprobar en la siguiente ecuación de reacción. El motivo por el cual el dióxido de carbono es considerado un contaminante, a pesar de que no presenta efectos adversos para la salud de personas o animales, es que actúa como potenciador del efecto invernadero.



La producción de esta especie es inherente a los procesos de combustión. Además, este compuesto no puede ser eliminado por dispositivos situados después en el escape del vehículo. Las únicas estrategias viables para reducir la generación de este contaminante son la reducción de peso de los vehículos y el incremento del rendimiento termodinámico de los motores.

Partículas. Las partículas de hollín tienen su origen principalmente durante el proceso de combustión, es en este momento cuando se crean los núcleos de las partículas, que por medio de diferentes procesos van creciendo en tamaño mediante la agregación de hidrocarburos.

La creación de núcleos de partículas se produce en zonas localmente ricas en combustible bajo unas condiciones de alta temperatura (entre 1300 – 1600 K). Este proceso, normalmente consiste en la adición de pequeños hidrocarburos radicales a moléculas aromáticas de mayor tamaño hasta alcanzar el tamaño mínimo para convertirse en el núcleo de una partícula. Posteriormente, la partícula irá creciendo en tamaño por efecto de la agregación de otros elementos.

La formación de partículas es especialmente notable en motores de ciclo Diésel debido a que la inyección de combustible en fase líquida y en forma de microgotas durante la



combustión propicia la aparición de zonas en el interior del cilindro con una proporción excesivamente alta de combustible. En estas zonas el combustible no es completamente quemado y a causa de las severas condiciones de presión y temperatura que se dan en el interior del cilindro, los hidrocarburos del combustible se craquean y se agregan posteriormente generando los núcleos de lo que serán las partículas [17].

5.3. Impacto ambiental de los motores Diésel

Los contaminantes generados por los motores de tipo Diésel son perjudiciales tanto para la salud de las personas como para el medio ambiente. Además, algunas especies químicas generadas durante la combustión como pueden ser el dióxido de carbono o hidrocarburos como el metano, cuando se emiten en forma de gas tienen la facultad de potenciar el efecto invernadero. A continuación se mencionan los efectos perjudiciales más relevantes asociados a los contaminantes que se generan en un motor Diésel.

Monóxido de carbono. El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro y letal en bajas dosis debido a que se combina con la hemoglobina de la sangre y reduce su capacidad para transportar oxígeno. Existe una relación directa entre el tiempo de exposición al CO, la concentración y los efectos que produce en el organismo tal como se ilustra en la figura 5.3.

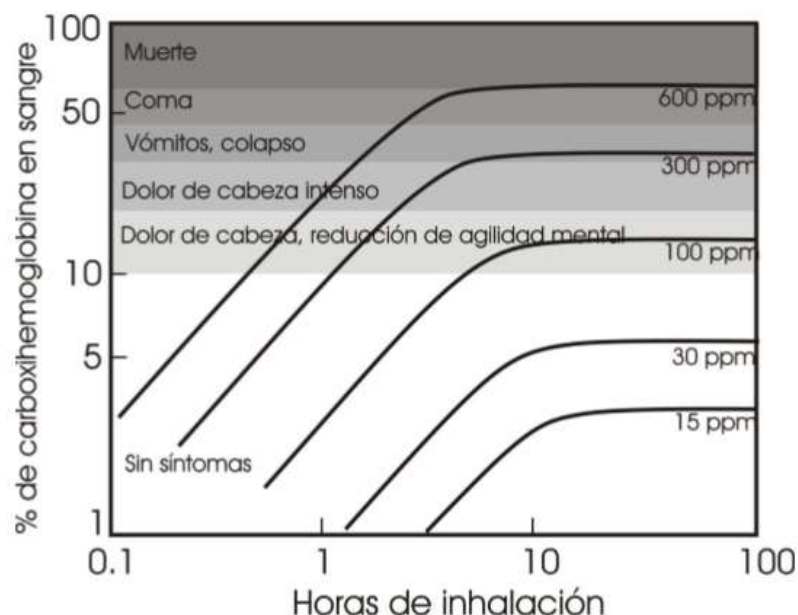


Figura 5. 3 Efectos en la salud humana del monóxido de carbono [17].



Aparte de los efectos adversos para el organismo, el monóxido de carbono termina reaccionando con el oxígeno atmosférico formando dióxido de carbono, por lo tanto se le puede considerar precursor de un gas responsable del efecto invernadero.

Hidrocarburos. Los efectos adversos de los hidrocarburos dependen en gran medida de la familia de hidrocarburos que se considere.

- **Hidrocarburos totales.** Aparte de ser irritantes, algunos como el metano son potenciadores del efecto invernadero.
- **Hidrocarburos aromáticos policíclicos.** Los hidrocarburos aromáticos están asociados con la aparición de enfermedades como el cáncer, algunos tienen efectos irritantes.
- **Hidrocarburos carbonílicos.** Relacionados con la aparición de Smog fotoquímico.

Óxidos de Nitrógeno. Los Óxidos de nitrógeno son precursores del Smog fotoquímico y la lluvia ácida. Además, cada tipo de óxido de nitrógeno tiene unos efectos adversos asociados.

- **NO.** Especie con un alto potencial de destrucción de la capa de ozono, tiene la facultad de desencadenar la destrucción del ozono sin consumirse en la reacción.
- **NO₂.** De color marrón rojizo y olor penetrante, produce tos, dolor de cabeza e irritación en los pulmones. Para concentraciones mayores a 600 mg/m³ reduce la resistencia a infecciones. También es un gas de efecto invernadero.
- **N₂O.** Gas de efecto invernadero y destructor de la capa de ozono, alucinógeno y anestésico. Además es precursor del NO y NO₂.

Dióxido de carbono. El dióxido de carbono es junto con el vapor de agua uno de los productos de las reacciones de combustión. Es un gas que no tiene efectos negativos sobre la salud pero al que se le considera contaminante por su papel como potenciador del efecto invernadero.

El potencial del dióxido de carbono como gas de efecto invernadero es reducido en comparación con el de otras sustancias como el metano o el óxido nitroso, que son



respectivamente 23 y 296 veces más potentes como gases de efecto invernadero, pero este hecho se ve compensado con que las emisiones de dióxido de carbono son mucho más importantes que las de estos componentes.

Partículas. La peligrosidad de las partículas está relacionada con el tamaño de las mismas, cuanto más pequeñas mayor es su peligrosidad. Un tamaño de partícula pequeño aumenta su capacidad de traspasar filtros, además implica una mayor reactividad por tener un mayor ratio superficie/volumen. Por otra parte, a menor tamaño mayor tiempo en suspensión como se muestra en la tabla 5.1.

Diámetro (μm)	Tasa de caída (cm/s)
100	30
10	0.3
1	0.003
0.1	0.00009

Tabla 5. 1 Tasa de caída según el diámetro de partícula [17].

Entre los efectos perniciosos de las partículas cabe destacar los siguientes:

- Deposición en tejido pulmonar (irritaciones, bronquitis, cáncer)
- Toxicidad por HC y sulfatos
- Ensuciamiento (ropa y edificios)
- Corrosión



6. Normativa aplicable

La regulación de emisiones contaminantes para vehículos de combustión interna se establece a nivel europeo por medio de las normas EURO. Estas normas establecen los niveles máximos permitidos para diferentes contaminantes en función del tipo de vehículo. Los vehículos afectados por esta normativa son aquellos cuya masa no supera los 2610 kg, incluyéndose dentro de esta categoría los coches particulares, camionetas y vehículos comerciales destinados al transporte de pasajeros o de mercancía.

Las normativas EURO hacen distinción entre vehículos equipados con motores de tipo Diésel y aquellos que cuentan con motores de tipo Otto, ya que dependiendo de las características propias de cada tecnología los niveles de sustancias contaminantes emitidas por un motor pueden variar. Debido a la naturaleza del presente proyecto en este capítulo solamente se ilustrarán los valores límite correspondientes a vehículos de turismo equipados con motor Diésel.

Los contaminantes regulados por la normativa actual incluyen el monóxido de carbono (CO), Los hidrocarburos totales no consumidos durante la combustión (HC), los Óxidos de nitrógeno (NOx) y las partículas (PM). En lo que se refiere a las partículas, en la evaluación de emisiones se incluyen aquellas que provienen directamente del escape del vehículo y las que puedan tener otro origen como las emisiones del cárter del motor.

En la actualidad se encuentra vigente la norma Euro 5, que es aplicable desde el 1 de septiembre de 2009 en lo que respecta a la homologación de vehículos nuevos y desde el 1 de enero de 2011 en lo que se refiere a la matriculación y venta de vehículos. Los valores de emisiones permitidos por esta norma para turismos Diésel se indican en la siguiente tabla.

	CO	HC+NOx	NOx	PM	PN
	g/km				número/km
Euro 5	0,5	0,23	0,18	0,005	$6,11 \times 10^{11}$

Tabla 6. 1 Valores de contaminante permitidos según la Norma Euro5 [21].

Los valores de referencia están expresados en valores de gramos por kilómetro para las emisiones en forma de gas y número de partículas por kilómetro en el caso de las partículas. La expresión de los límites en estas unidades responde a la necesidad de evaluar el nivel de emisiones de acuerdo a un método estandarizado que consiste en la evaluación de las muestras de gas obtenidas durante la realización de un ciclo de conducción específico.



La normativa europea sobre emisiones establece un ciclo de conducción estandarizado denominado NEDC (New European Driving Cycle) para la evaluación de las emisiones generadas por un automóvil. Los vehículos nuevos deben ser sometidos a este ciclo durante el proceso de homologación para verificar que los contaminantes que emiten se encuentran dentro de los límites legales. El NEDC se está formado por 2 partes, una que simula un patrón de conducción urbana, denominada UDC (Urban Driving Cycle) y otra parte llamada EUDC (Extra Urban Driving Cycle).

Por otra parte, los fabricantes de automóviles tienen la obligación de asegurar la durabilidad de los dispositivos de control de emisiones que montan en los vehículos que comercializan. En este sentido, deben garantizar que los dispositivos de control de emisiones pueden cumplir con su cometido al menos durante los primeros 160.000 km de la vida del vehículo. Además, se deberá poder comprobar que los vehículos siguen cumpliendo la norma que les afecta al cabo de 5 años o transcurridos 100.000 km [3].

En la actualidad, la prioridad de las autoridades europeas es reducir considerablemente las emisiones de óxidos de nitrógeno provenientes de vehículos equipados con motor Diésel, para llevar a cabo este cometido, se han endurecido los límites asociados a estos contaminantes en la próxima norma Euro 6. La norma Euro 6 entró en vigor el 1 de septiembre de 2014 para la homologación de nuevos vehículos y posteriormente, a partir del 1 de septiembre del 2015 afectará a la matriculación y las ventas de vehículos.

Las normas Euro han ido aumentando su severidad desde su introducción a principio de los años noventa, como consecuencia, los fabricantes de automóviles han ido introduciendo sistemas que permiten reducir el nivel de emisiones de los vehículos que comercializan. De tal manera que se ha conseguido un notable descenso en la cantidad contaminantes emitidos por vehículos equipados con motores de combustión interna. La tabla 6.2 muestra la evolución de las normas EURO desde su introducción.

Norma	Fecha	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM	PN
		g/km					número/km
Euro 1	julio-92	2,72	-	0,97	-	0,14	-
Euro 2	enero-96	1	-	0,9	-	0,1	-
Euro 3	enero-00	0,64	-	0,56	0,5	0,05	-
Euro 4	enero-05	0,5	-	0,3	0,25	0,025	-
Euro 5	septiembre-09	0,5	-	0,23	0,18	0,005	$6,11 \times 10^{11}$
Euro 6	septiembre-14	0,5	-	0,17	0,08	0,005	$6,11 \times 10^{11}$

Tabla 6. 2 Evolución de los contaminantes permitidos por las normas EURO [21].



7. Control de emisiones en motores Diésel

Durante los últimos años se han introducido una serie de tecnologías que han permitido reducir drásticamente las emisiones contaminantes originadas por vehículos equipados con motores de combustión interna. Algunas de estas tecnologías están relacionadas con la gestión del motor, como el uso de unidades de control que regulan la inyección de combustible y la admisión, otras están enfocadas al tratamiento de los gases de escape para eliminar las sustancias contaminantes que contienen. En este capítulo se exponen estas últimas.

El objetivo de este capítulo es ubicar al catalizador de oxidación, que es el centro del presente proyecto, como un componente más del sistema de tratamiento de gases de un vehículo Diésel. El catalizador de oxidación por si solo no puede eliminar todos los contaminantes que deben ser suprimidos antes de liberar los gases de escape a la atmosfera. Es por esto que otros sistemas, como los filtros de partículas, deben ser instalados en los vehículos. La imagen 7.1 pretende ilustrar gráficamente la estructura del sistema de tratamiento de gases en un vehículo Diésel preparado para cumplir con la norma EURO6.

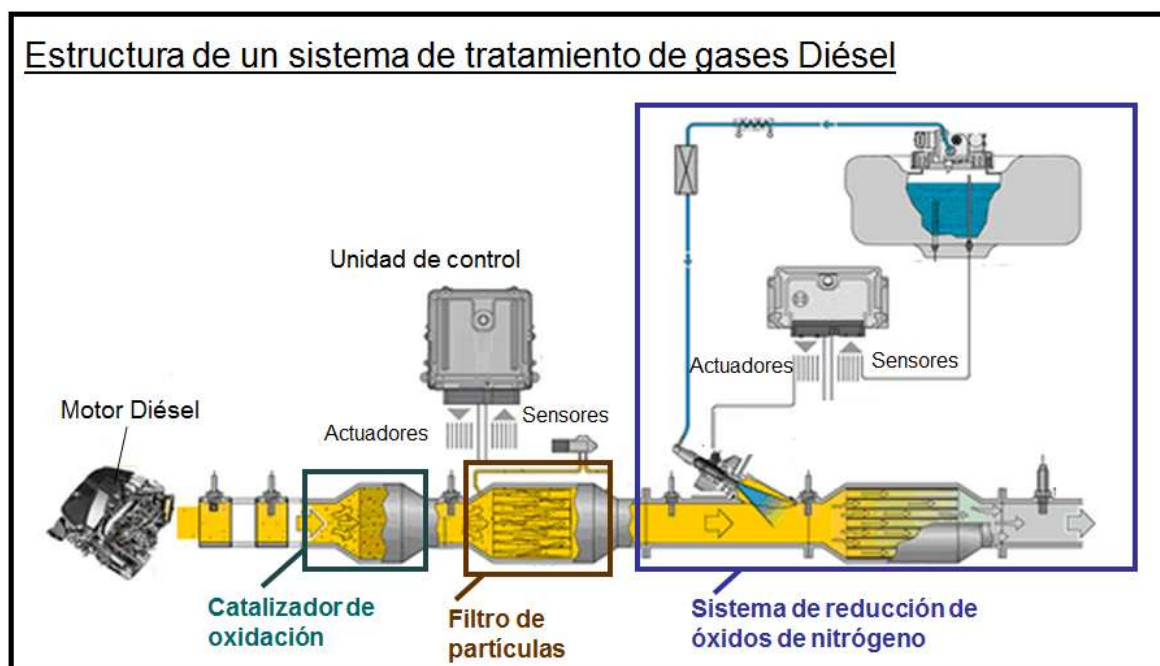


Figura 7. 1 Sistema de tratamiento de gases en vehículos Diésel [7].

Es necesario destacar que las tecnologías que se presentan a continuación están adaptadas a motores de tipo diésel, no se explicarán los sistemas equivalentes utilizados en motores de tipo Otto al estar el proyecto enfocado exclusivamente en sistemas de tratamiento de gases en motores Diésel.



7.1. Sistemas para la eliminación de hidrocarburos y CO

El catalizador de oxidación se encarga de eliminar de los gases de escape de un motor Diésel el monóxido de carbono y los hidrocarburos que no han sido quemados previamente en la cámara de combustión del cilindro. Un catalizador de oxidación es básicamente un reactor químico conectado al escape del motor en el que se facilitan reacciones de oxidación utilizando el oxígeno presente en los gases de escape. Normalmente se sitúa inmediatamente después del turbo para aprovechar el calor de los gases de escape, ya que las altas temperaturas de los gases de escape favorecen la cinética de las reacciones que suceden dentro del catalizador. En la siguiente imagen se muestra su funcionamiento de forma esquemática.

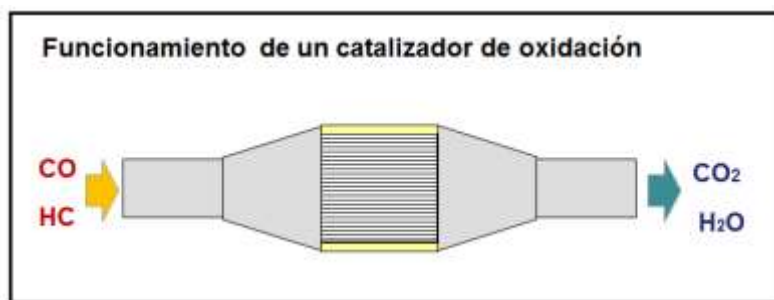


Figura 7. 2 Funcionamiento general de un catalizador de oxidación.

El principal componente de un catalizador de oxidación es el sustrato que suele ser de material cerámico, usualmente cordierita, el sustrato consistente en un gran número de canales paralelos sobre los que se deposita el recubrimiento. Es fundamental que los sustratos sean capaces de resistir las altas temperaturas a las que está sometido el catalizador y que tengan una gran superficie de contacto por unidad de volumen.

Otro elemento fundamental es el recubrimiento o washcoat, por norma general está hecho de alúmina y consiste en un medio poroso cuya principal función es incrementar el área de contacto del catalizador con el medio gaseoso. La adición del washcoat permite incrementar la interfaz entre el canal y los gases de escape en un orden de magnitud de 10^4 .

El catalizador de oxidación cuenta con pequeños núcleos de metal precioso dispersos en la superficie del washcoat como elementos activos en los que se facilitan las reacciones de oxidación. En la imagen 7.3 se muestra esquemáticamente la estructura interna y los componentes de un catalizador.



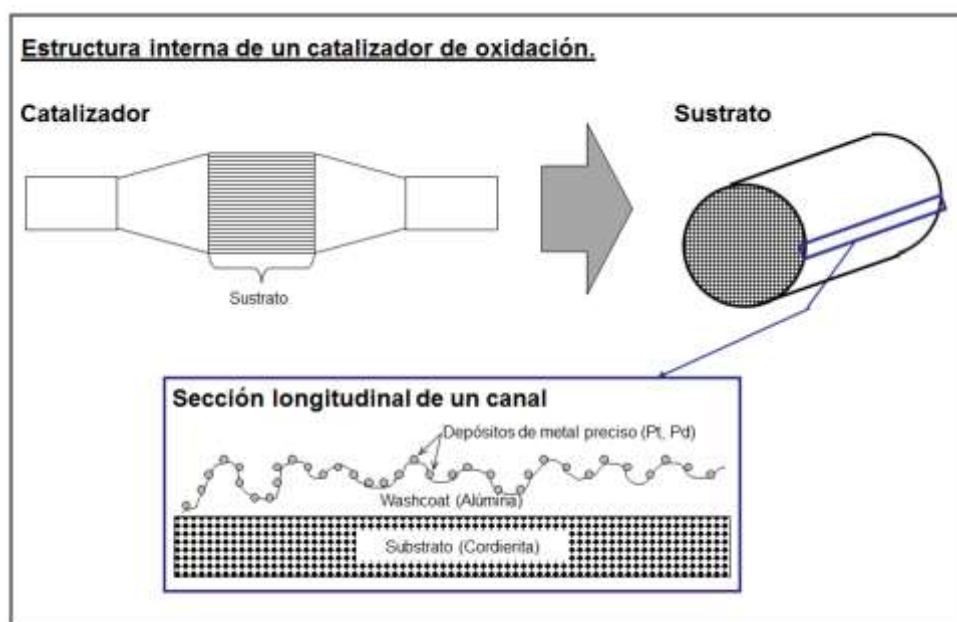


Figura 7. 3 Estructura general de un catalizador de oxidación.

Los metales preciosos utilizados normalmente en los catalizadores de oxidación son el platino y el paladio, para que cumplan correctamente su tarea deben estar dispersos en forma de microcristales sobre la superficie del washcoat. Estos microcristales tienen un tamaño controlado ya que es necesario mantener un ratio de superficie por unidad de masa de microcristal lo más alto posible para el correcto aprovechamiento del metal.

7.2. Sistemas para la eliminación de otros contaminantes

7.2.1. Sistemas de eliminación de partículas

El filtro de partículas para motores Diésel consiste en un elemento filtrante que acumula aquellos contaminantes que tienen un diámetro superior a un cierto umbral. Este componente se sitúa en el escape, después del catalizador de oxidación.

Estructuralmente, el filtro de partículas normalmente consta de un elemento cerámico situado en el interior de una carcasa de metal. El elemento cerámico se encuentra dividido en canales paralelos similares a los del catalizador de oxidación pero con 2 diferencias fundamentales.

- El medio que separa los canales es más permeable al paso de los gases de los gases de escape que en caso del catalizador.



- Los canales se encuentran bloqueados alternativamente en uno de sus extremos, de tal manera que no existe un camino directo de un extremo a otro del filtro de partículas.

Las partículas quedan retenidas en los conductos del filtro de partículas de tal manera que se evita su salida a la atmósfera, por otra parte los componentes gaseosos de los humos de escape atraviesan las paredes porosas del filtro. Con el paso del tiempo, las partículas que se retiran del caudal de gases forman una capa sobre la superficie del filtro que puede llegar a saturarlo.

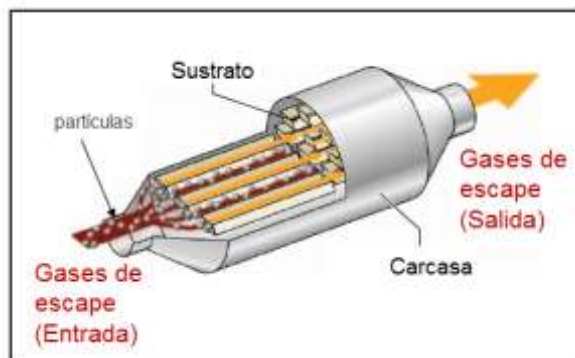


Figura 7. 4 Funcionamiento de un filtro de partículas [12].

El elemento más importante del filtro de partículas es el sustrato, que suele ser cerámico y con sus canales obstruidos alternativamente, esta pieza debe tener una gran resistencia térmica, ya que durante algunas fases de su funcionamiento el filtro de partículas alcanza temperaturas de hasta 900K. La imagen 7.5 muestra las características básicas de un sustrato.

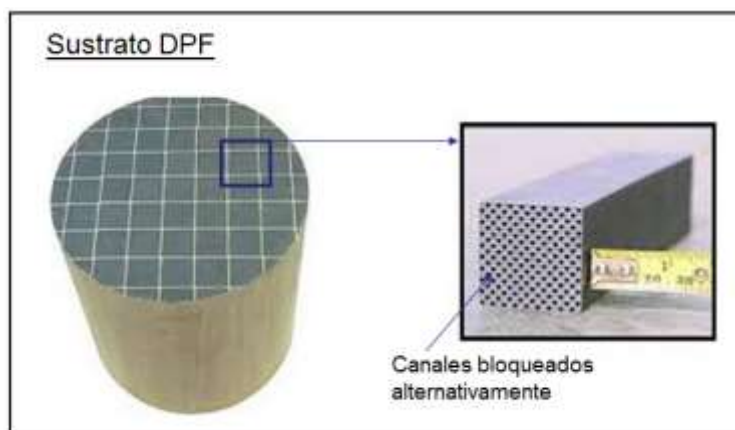


Figura 7. 5 Estructura del sustrato de un filtro de partículas [12].



Uno de los inconvenientes que plantea este sistema es que aumenta la pérdida de carga asociada al sistema de escape. De hecho, a medida que el filtro acumule partículas la pérdida de carga generada en este dispositivo irá en aumento. Nótese en la figura 7.6 el recorrido de los gases de escape a través del sustrato.

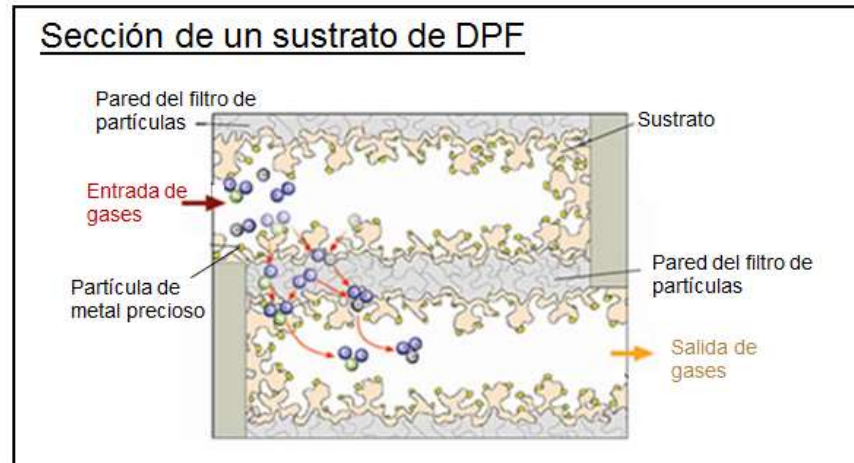


Figura 7. 6 Sección del sustrato de un filtro de partículas [12].

Las partículas retenidas en el interior del filtro están formadas en su mayor parte por carbono, por lo tanto son susceptibles de ser quemadas para evitar su excesiva acumulación. A este procedimiento se le denomina regeneración del filtro de partículas y consiste precisamente en forzar unas condiciones ambientales que permitan la autoinflamación de las partículas presentes en el filtro para evitar su saturación. Existen 2 tipos de regeneraciones.

- **Regeneración pasiva.** Consiste en la adición de metales preciosos en el recubrimiento del filtro. Igual que en el caso del catalizador de oxidación. Su misión consiste en facilitar la oxidación de las partículas acumuladas en el filtro, este proceso va eliminando el exceso de partículas poco a poco. Se le llama regeneración pasiva porque no implica ningún tipo de acción por parte de los sistemas de gestión del vehículo para que suceda.
- **Regeneración activa.** A diferencia de la regeneración pasiva, la regeneración activa requiere una acción directa por parte de los sistemas de gestión electrónica del motor para llevarse a cabo. La idea fundamental es incrementar la temperatura de los gases de escape del motor para forzar la autoignición de las partículas de carbono presentes en el filtro.



7.2.2. Sistemas de eliminación de óxidos de nitrógeno

La reducción de los óxidos de nitrógeno en el escape de motores Diésel es un asunto complejo debido a que el entorno rico en oxígeno de los gases de escape dificulta en gran medida las reacciones de reducción. Aun así, la implantación de normas sobre el control de emisiones cada vez más restrictivas ha impulsado el desarrollo y la introducción de tecnologías que permitan eliminar este tipo de contaminantes. A continuación se explican brevemente 2 de las estrategias empleadas para tratar de eliminar los óxidos de nitrógeno.

Dispositivos Lean NOx trap. Este tipo de catalizadores utiliza platino, paladio y rodio para oxidar el monóxido de carbono y los hidrocarburos presentes en el escape y reducir los óxidos de nitrógeno. Para conseguir esto, la mezcla aire-combustible debe ser cercana a la estequiométrica, condiciones que no se dan normalmente en los motores Diésel.

Para la aplicación de sistemas de tipo Lean NOx trap es necesario realizar ajustes en el sistema de gestión electrónica del motor. En concreto, el motor tiene que ser capaz de operar en condiciones de mezcla rica durante el periodo de tiempo en el que se eliminan los óxidos de nitrógeno almacenados en el sustrato. Los sistemas LNT combinan tres componentes activos:

- Catalizadores de oxidación, normalmente platino.
- Adsorbente, Óxidos de bario.
- Catalizador de reducción, se suele emplear rodio.

En los catalizadores de tecnología LNT, los adsorbentes incorporados en el washcoat del catalizador retienen los óxidos de nitrógeno durante los periodos en los que el motor trabaja con mezcla pobre. Cuando el adsorbente está saturado y no puede almacenar más óxidos de nitrógeno el motor cambia su modo de funcionamiento, pasando a operar con mezcla estequiométrica. Entonces es cuando el catalizador se regenera ya que al estar inmerso en un entorno con baja concentración de oxígeno le es posible reducir los óxidos de nitrógeno utilizando el rodio como catalizador. A continuación se explica este proceso.

a- Funcionamiento LNT durante la fase de mezcla pobre.

- El NO presente en los gases de escape se oxida a NO₂ en los núcleos de platino.



- Se Adsorbe en NO_2 en el compuesto adsorbente de bario y se almacena en forma de nitrato de bario de esta forma no se emiten óxidos de nitrógeno durante esta fase.

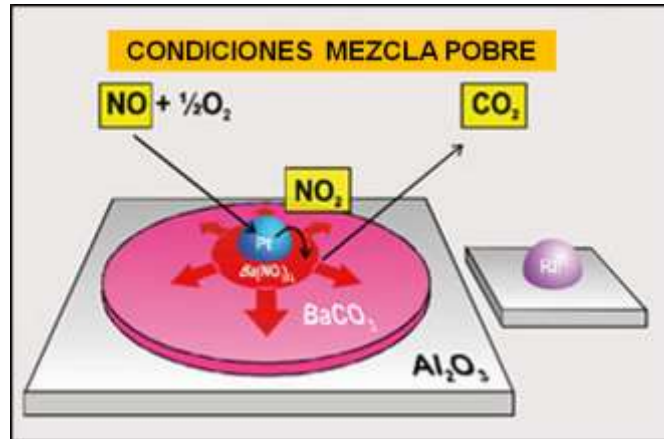


Figura 7. 7 Funcionamiento LNT en fase de mezcla pobre [20].

b- Funcionamiento LNT durante la fase de mezcla rica.

- En el momento en que las condiciones de temperatura y ambiente reductor son las adecuadas los nitratos de bario formados durante la fase anterior se descomponen en óxidos de nitrógeno.
- Los óxidos de nitrógeno liberados reaccionan con especies reductoras como el monóxido de carbono en los núcleos de rodio descomponiéndose en nitrógeno gas y CO_2 .

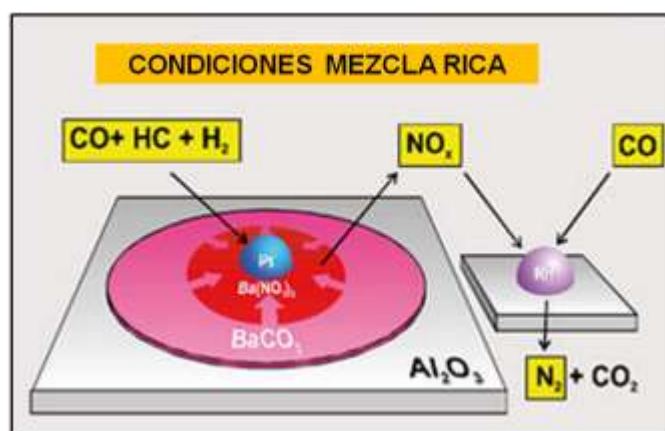


Figura 7. 8 Funcionamiento LNT en fase de mezcla rica [20].



Sistemas SCR. Los sistemas SCR (Selective Catalytic Reduction) constituyen una alternativa a las Lean NOx trap para la eliminación de los óxidos de nitrógeno generados en motores Diésel. Este tipo de sistemas se suelen montar en motores de mayor cilindrada debido a su mayor capacidad para eliminar los óxidos de nitrógeno. La tecnología SCR convierte los óxidos de nitrógeno generados durante la combustión en Nitrógeno gas y vapor de agua. En estos sistemas, para que las reacciones se lleven a cabo en el catalizador es necesario añadir una disolución de urea como agente reductor en el flujo de gases de escape. En la imagen 7.9 se ilustra esquemáticamente el funcionamiento de este tipo de dispositivos.

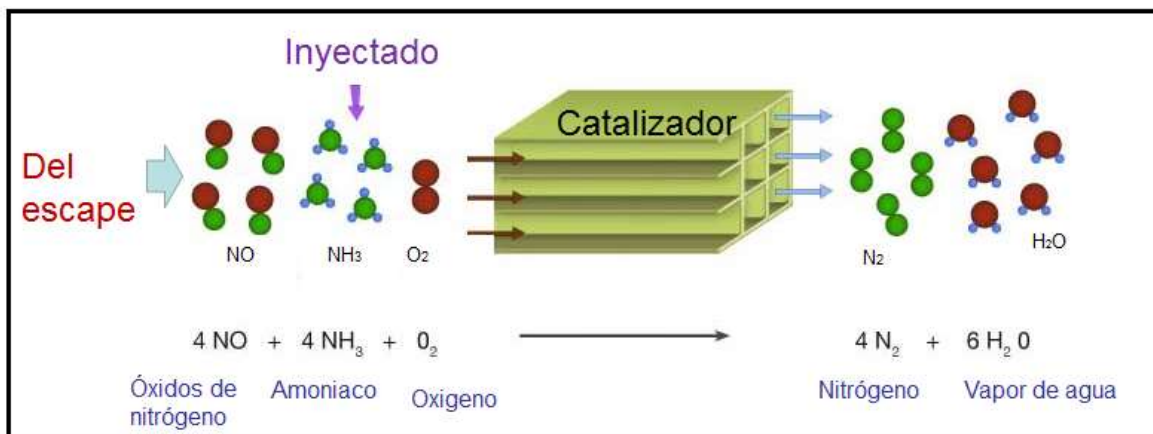


Figura 7. 9 Funcionamiento general de un sistema SCR [8].

El principal inconveniente de esta tecnología es su complejidad en cuanto a los sistemas de apoyo que requiere. a continuación se describen brevemente los más importantes.

- **Catalizador de reducción.** Es el componente donde se llevan a cabo las reacciones de reducción de los óxidos de nitrógeno, como en los catalizadores de oxidación, consiste en un sustrato base de material cerámico con una serie de canales paralelos en su interior por los que circula el flujo de gases y en los que ocurren las reacciones.
- **Tanque de Urea** Se necesita un tanque adicional en el vehículo para almacenar el elemento reductor, este depósito suele ser de 15 a 20 litros de capacidad. El elemento reductor utilizado por este tipo de sistemas es el amoníaco (NH₃) que se almacena y utiliza en forma de una disolución al 30% en agua.
- **Sensores y unidades de control.** Monitorizan la cantidad de contaminantes presentes en los gases de escape además de la temperatura de los mismos. A



continuación proporcionan esta información a las unidades de control. Por otra parte, las unidades de control indican al inyector que cantidad de amoniaco debe proporcionar al catalizador.

- **Inyector.** La misión de este elemento es introducir la disolución de amoniaco en el escape del vehículo. El inyector está controlado electrónicamente por una unidad de control que le indica la cantidad de disolución que debe introducir en el escape.
- **Mezclador.** Este componente se sitúa entre el inyector y el catalizador, su función es la de garantizar que la disolución inyectada en el sistema de escape se mezcle homogéneamente con los gases de escape. Suele consistir en un obstáculo soldado al escape que permite la generación de turbulencias.

Una vez mencionados los principales componentes que forman parte del sistema, en la figura 7.10 se presenta un esquema del mismo.

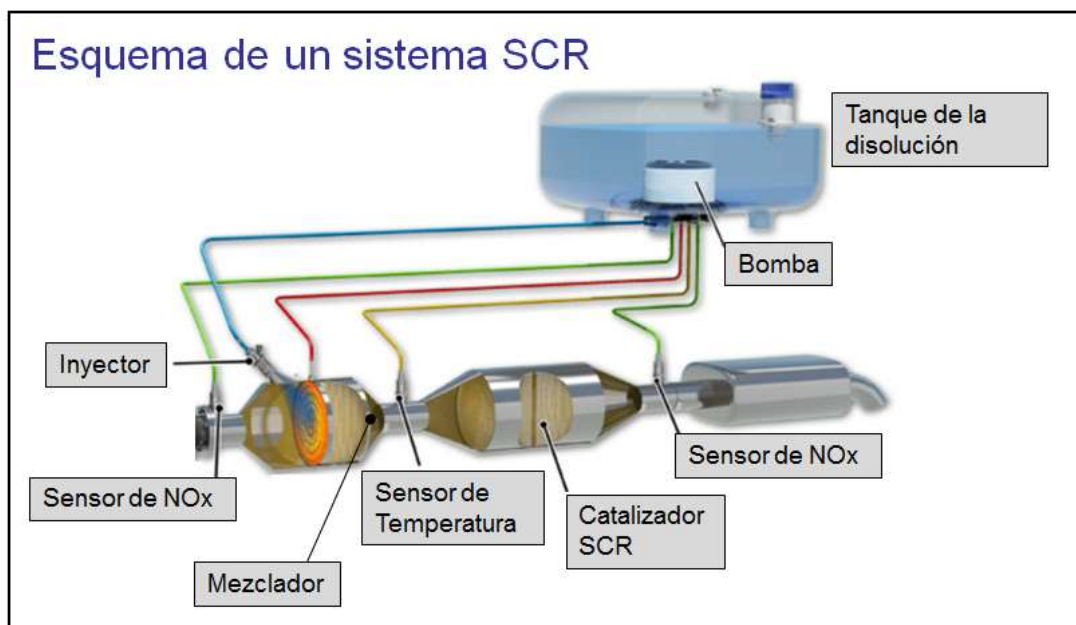


Figura 7. 10 Esquema de un sistema SCR [2].

Con este apartado se da por completada la introducción a los sistemas de tratamiento de gases de escape en motores Diésel. Como se ha podido comprobar, el papel del catalizador de oxidación, aunque imprescindible, no es suficiente para cumplir con los requerimientos medioambientales exigidos por las normativas vigentes. Por ello, la combinación de sistemas de tratamiento de gases de escape se hace indispensable.



8. Modelo teórico del catalizador de oxidación

Como se ha explicado en el apartado anterior, Un catalizador de oxidación es un dispositivo que facilita la aparición de las reacciones que permiten la oxidación del CO y los HC no quemados generados durante la combustión en un motor Diésel bajo unas condiciones en las que dichas reacciones se darían en menor medida. Dado el suficiente tiempo las reacciones que se producen en el interior del catalizador acabarían sucediendo por si mismas en la naturaleza, el catalizador solamente facilita las reacciones aunque en ningún momento participe en ellas.

En concreto, las reacciones químicas más importantes y que se han tenido en cuenta en el desarrollo del modelo de cálculo son las que se presentan a continuación.



La reacción que expresada en 8.1 se corresponde con la oxidación del monóxido de carbono. Respecto a las reacciones 8.2 y 8.3 correspondientes a la oxidación del C_3H_6 y el CH_4 respectivamente, ambas conciernen a la oxidación de los hidrocarburos no quemados en la cámara de combustión. En concreto, el C_3H_6 representa los hidrocarburos de rápida oxidación que se corresponden con un 86% del total de los hidrocarburos no quemados, mientras el CH_4 representa el 14% restante de hidrocarburos de oxidación lenta [10]. Adicionalmente, se ha tenido en cuenta la reacción 8.4 correspondiente a la oxidación del hidrógeno por la influencia que pueda tener en el incremento de la temperatura de trabajo del catalizador.

Las reacciones presentadas son las que se considera que tienen mayor relevancia dentro de un catalizador de oxidación, aunque dentro de este dispositivo también se produce en menor medida la oxidación de óxidos de nitrógeno de NO a NO_2 , este fenómeno no se ha tenido en cuenta debido a la poca eficacia que tienen los catalizadores de oxidación respecto a la eliminación de dichos óxidos.



8.1. Estructura y partes de un catalizador de oxidación

El propósito de este apartado es describir la estructura interna de un catalizador de oxidación, se ha mencionado anteriormente que este tipo de dispositivos consisten en un sustrato formado por una gran cantidad de canales por los cuales se conducen los gases de escape en condiciones de flujo laminar. Estos canales están recubiertos por un material llamado washcoat, que contiene metales preciosos en su interior. Son precisamente los metales preciosos presentes en el washcoat los que actúan como elementos activos facilitando las reacciones químicas. En la siguiente imagen se ilustran de forma genérica los elementos de un catalizador de oxidación.

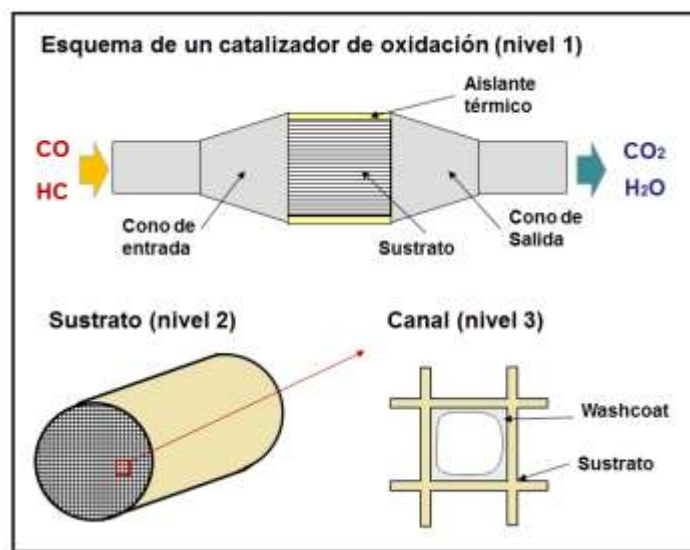


Figura 8. 1 Niveles estructurales de un catalizador de oxidación.

Una vez descrita la estructura, se procederá a describir cada uno de los componentes que forman parte de un catalizador de oxidación para un motor diésel.

8.1.1. Sustrato

El sustrato constituye el elemento estructural sobre el que se distribuye el recubrimiento que a su vez contiene los elementos activos. Su misión es la de servir de soporte al recubrimiento, para ello debe cumplir una serie de características.

- Debe ser resistente a la temperatura.
- Elevada superficie de contacto.



- Baja velocidad espacial.
- Baja pérdida de carga.
- Larga vida útil.

En la industria de la automoción, el material más usado en este tipo de aplicaciones suele ser la cordierita ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$) debido a que es una opción económica que cumple con los requerimientos antes mencionados.

Los sustratos están divididos en canales longitudinales por los que fluyen los gases de escape. La densidad de canales en el área frontal del sustrato y la geometría de las celdas son factores que influyen en el rendimiento del catalizador. Una mayor densidad de celdas y una geometría de celdas que incremente el área de contacto entre la superficie del catalizador y el flujo de gas aumentan el rendimiento del catalizador.

Las paredes de separación entre las celdas del sustrato tienen unas dimensiones del orden de decimas de milímetro, conviene que las paredes sean lo más delgadas posible para reducir la inercia térmica del mismo y facilitar el proceso de calentamiento del catalizador ya que interesa que el catalizador alcance temperaturas altas lo más pronto posible, pues la cinética de las reacciones en su interior mejora con las temperaturas elevadas.

Por otra parte, un bajo espesor de pared redunda en un aumento de la concentración de celdas y en consecuencia aumenta área de trabajo del catalizador. También la forma de la sección de las celdas también puede influir en el rendimiento, debido a que puede mejorar la distribución del recubrimiento en el sustrato. A continuación se muestran imágenes de un sustrato cerámico y una comparación entre un sustrato de celdas cuadradas y otro de celdas hexagonales.

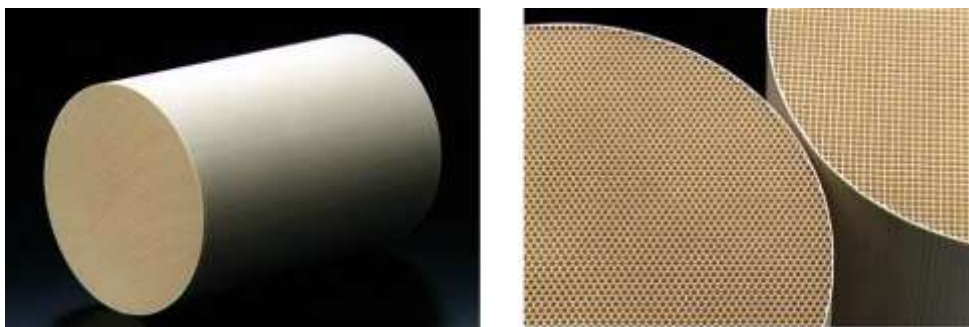


Figura 8. 2 Ejemplos de sustratos de celda cuadrada y hexagonal [15].

Es necesario mencionar que los cálculos efectuados con el programa desarrollado para el dimensionado de catalizadores se han realizado considerando un sustrato cerámico de



celdas cuadradas con una densidad de 400 celdas por pulgada cuadrada. Se ha elegido este tipo de sustrato al ser uno de los más comunes en el mercado.

8.1.2. washcoat o recubrimiento

El washcoat consiste en una capa de material poroso que incrementa en gran medida la superficie por unidad de volumen del catalizador y que se deposita sobre los canales del mismo. Sus funciones son la de incrementar la superficie de contacto entre el catalizador y los gases de escape y servir de superficie de implantación de los metales preciosos que actúan como catalizadores.

El material más común utilizado en la fabricación del washcoat es la alúmina, cuya composición química es Al_2O_3 , en algunas aplicaciones también se utilizan otros óxidos como pueden ser el SiO_2 o el TiO_2 . Los washcoat se caracterizan también por poseer una gran estabilidad térmica.

En referencia a su cometido como amplificador de la superficie de contacto con el gas, es importante puntualizar que la adición del washcoat incrementa la interfaz entre el canal y los gases de escape en un orden de magnitud de 10^4 . La clave de este aumento de superficie reside en la estructura interna del washcoat, ya que la presencia de poros en el material tiene como consecuencia un gran aumento de la superficie de contacto con los gases de escape.

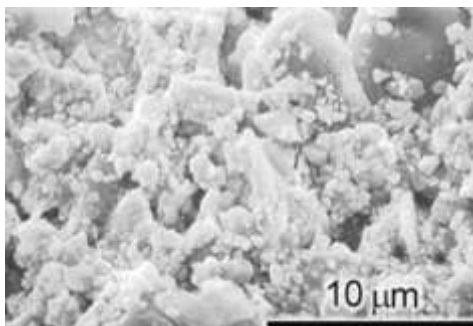


Figura 8. 3 Microfotografía de un recubrimiento [9].

8.1.3. Elementos activos, el metal precioso

Los metales preciosos que constituyen el elemento activo de los catalizadores se encuentran inmersos en la estructura del washcoat, dichos metales se incorporan en el mismo momento que el washcoat durante el proceso de producción del catalizador.

Los metales que se suelen utilizar en los catalizadores de oxidación son el platino y el paladio. El platino es el principal elemento catalizador, es muy eficaz en la oxidación de



hidrocarburos, mientras que el paladio es más eficaz provocando la oxidación del monóxido de carbono.

Por otra parte, la adición de paladio en la estructura del washcoat proporciona estabilidad térmica a los núcleos de platino, paliando de esta forma la agregación de los núcleos de metal precioso durante la vida útil del catalizador. Este es uno de los efectos que provocan el envejecimiento y la consecuente pérdida de rendimiento de los catalizadores de oxidación. Las imágenes incluidas en la figura 8.4 muestran como la adición de núcleos de paladio en la estructura del washcoat ayuda a atenuar este efecto.

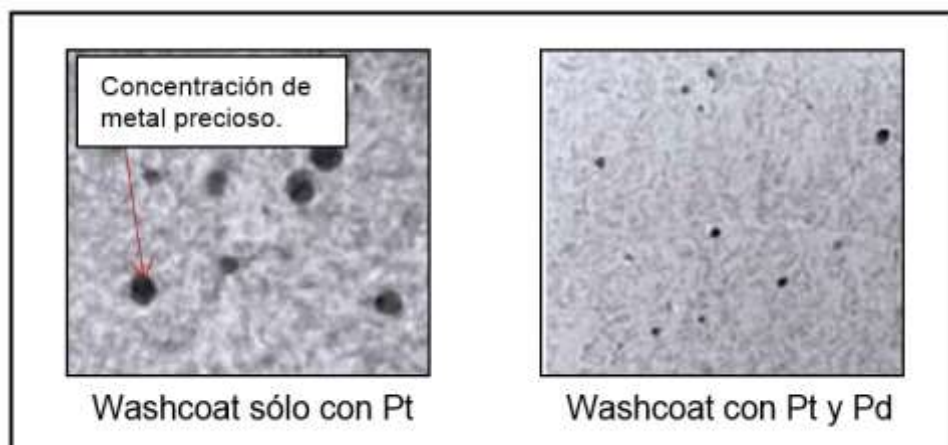


Figura 8. 4 Comparativa de recubrimientos según su composición [9].

El mecanismo por el cual los metales preciosos facilitan la oxidación de los contaminantes presentes en los gases de escape no está totalmente claro. La hipótesis más plausible al respecto establece que las moléculas de los contaminantes son adsorbidas por los núcleos de metales preciosos. Mientras se encuentran adsorbidas en la superficie del metal precioso las moléculas de contaminante reaccionarían con el oxígeno presente en el entorno del catalizador, una vez formados los productos de la reacción se produciría la desorción de estos y su transporte hasta la corriente de gas por medio de mecanismos de difusión.

Es importante destacar que en el caso de los catalizadores de oxidación los metales preciosos constituyen el elemento más caro del sistema. Por este motivo, el aumento del rendimiento de los catalizadores de oxidación es un objetivo primordial en la industria de la automoción. Aun así, la optimización de los catalizadores no debe comprometer bajo ninguna circunstancia el cumplimiento de su misión ya que las nuevas normativas anticontaminación convierten a los catalizadores de oxidación en un elemento indispensable en los vehículos Diésel.



8.2. Funcionamiento de un catalizador de oxidación

En este apartado se pretende dar una visión genérica de los procesos que suceden en el interior de un catalizador de oxidación. Después de describir sus partes constituyentes se considera evidente que los gases de escape entran por uno extremos del dispositivo y son conducidos hacia el sustrato. Una vez alcanzado el sustrato, el flujo de gases se distribuye entre las celdas que componen el mismo.

Debido a la geometría de los canales, el flujo de gases discurre por su interior en forma de flujo laminar, de tal forma que los fenómenos de transporte desde el flujo de gases hasta la superficie de washcoat suceden por mecanismos de difusión. Los contaminantes deben alcanzar por medio de estos mecanismos la superficie del sustrato para encontrar los núcleos de metal precioso en los que se facilitan las reacciones.

Una vez eliminados los contaminantes el flujo de gases sale del catalizador y se dirige al siguiente componente del sistema de tratamiento de gases, generalmente el filtro de partículas. Es importante hacer hincapié en que durante el proceso de oxidación de los contaminantes el elemento catalizador no interviene en la reacción ni es consumido durante la misma. El catalizador solamente proporciona un medio por el cual la energía de activación de las reacciones es más baja.

Una vez descrito el proceso a grandes rasgos se procede a la enumeración de los estados que se suceden durante la oxidación de los contaminantes.

- 1- Transporte por mecanismos de difusión de los contaminantes, hidrocarburos y monóxido de carbono, hasta el exterior del washcoat.
- 2- Difusión de los reactivos en el interior del poro hasta alcanzar el núcleo de metal precioso en el que se producirá la reacción.
- 3- Adsorción de los contaminantes en el metal precioso.
- 4- Reacción sobre la superficie de metal precioso de los contaminantes con el oxígeno presente en el ambiente.
- 5- Desorción de los productos de la reacción, dióxido de carbono y vapor de agua.
- 6- Difusión de los productos de reacción hasta el exterior del poro.
- 7- Transporte de los productos al interior del flujo del gas donde serán expulsados al exterior.



Estos procesos aparecen ilustrados en la figura 8.5.

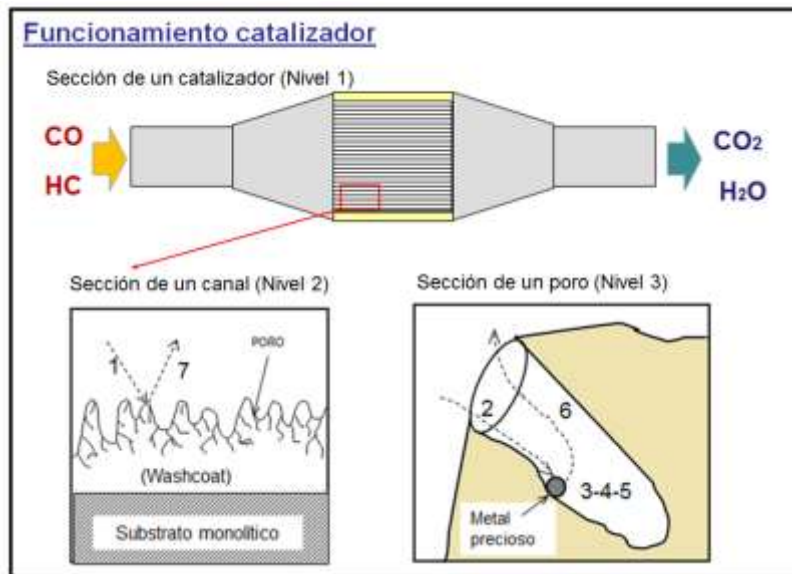


Figura 8. 5 Procesos dentro de un catalizador de oxidación.

Por otra parte, para comprender completamente el funcionamiento de los catalizadores de oxidación es necesaria la introducción del concepto de temperatura de light off. La temperatura de light off de un catalizador se corresponde con la temperatura a partir de la cual se consigue oxidar más de un 50% de los contaminantes. Se considera que un catalizador comienza a trabajar eficazmente cuando ha alcanzado esta temperatura. El gráfico 8.6 relaciona, para el caso de un catalizador de oxidación, la eficacia en la eliminación de contaminantes con la temperatura de trabajo.

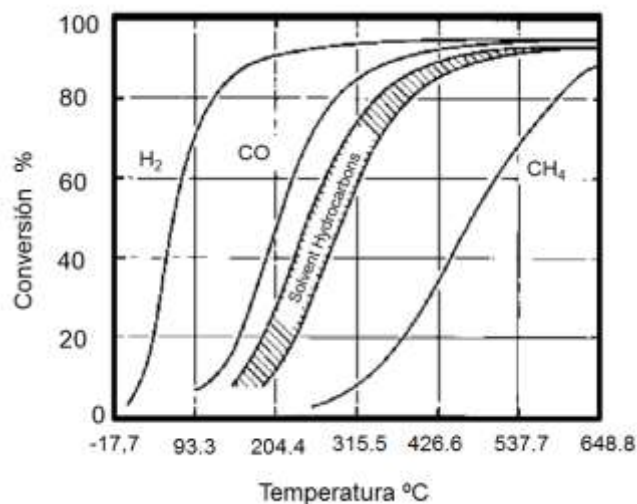


Figura 8. 6 Rendimiento de un catalizador en función de la temperatura [1].



Tal como puede observarse, a bajas temperaturas existe una gran influencia de la temperatura sobre el rendimiento del catalizador, este comportamiento es característico cuando aún no se ha alcanzado la temperatura de light off y son los factores cinéticos, gobernados por la ecuación de Arrhenius, los que limitan el comportamiento del catalizador. Sin embargo, una vez superada esta temperatura, son los procesos de transferencia de masa los que limitan el rendimiento del catalizador, por ese motivo, a altas temperaturas la relación entre rendimiento y temperatura no es relevante.

8.3. Formulación del modelo teórico

Una vez explicado el funcionamiento del catalizador se procede a presentar las expresiones que se han utilizado durante el desarrollo del proyecto. De todos modos, antes de mostrar las ecuaciones que rigen el modelo es necesario destacar las premisas consideradas durante el desarrollo del programa:

- Las propiedades del fluido dependen fundamentalmente de la temperatura de trabajo.
- Se consideran condiciones de funcionamiento adiabáticas para el catalizador.
- La distribución de concentraciones, velocidades y temperatura se considera uniforme a lo largo del área frontal del catalizador.
- La entrada de gases es en condiciones estacionarias respecto al tiempo, además, la fase gaseosa se considerará como un gas ideal.
- La dispersión axial de las especies contaminantes se supondrá despreciable en comparación con el flujo másico de estas especies debido al caudal de gases.
- Debido a la baja conductividad térmica del material cerámico que forma el catalizador, se establece que la conducción térmica en dirección axial es despreciable en el sustrato, lo mismo ocurre en el caso del gas.
- El flujo de gases en el interior de los canales del catalizador es de tipo laminar.
- La descripción de los fenómenos de adsorción y desorción, así como los fenómenos de difusión en los poros de la superficie de catalizador se consideran incluidos en las expresiones que definen la cinética química en las superficies de reacción [22].

En los siguientes apartados se describen las ecuaciones que rigen el sistema.



8.3.1. Expresiones de la cinética química

Los procesos químicos que se desarrollan en el interior del catalizador son similares a los que suceden en condiciones normales, aun así se deben modificar las expresiones generales de la cinética química para incluir a los fenómenos de difusión de los contaminantes en el catalizador. En consecuencia, las constantes de reacción utilizadas incluyen todos los procesos asociados al transporte de las especies contaminantes hasta los centros activos del catalizador. A continuación se presentan estas expresiones, de las cuales, la más importante es la expresión general de la constante de reacción.

$$r = \frac{k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T_s} \cdot [\text{reactivos}]}{G} \quad \text{Ec.8.5}$$

Los términos k_0 y E_a se corresponden con el factor pre-exponencial y la energía de activación para cada contaminante, los valores utilizados aparecen en la tabla 8.1.

	Factor pre-exponencial (mol·K/s·m ²)	Energía de activación (J/mol)
CO	2,9X10 ¹⁴	1,05X10 ⁵
C ₃ H ₆	1,1X10 ¹⁴	1,21X10 ⁵
CH ₄	1,5X10 ¹⁵	1,21X10 ⁵
H ₂	2,9X10 ¹⁴	1,05X10 ⁵

Tabla 8. 1 Valores cinéticos de las reacciones de eliminación de contaminantes [10].

Como se puede observar, la expresión 8.5 es una versión modificada de la ecuación de Arrhenius, con la particularidad de que el denominador de esta expresión depende de las constantes de adsorción de las especies contaminantes, de esta forma se incluye la influencia de los fenómenos de transporte en el modelo.

$$G = T_s (1 + k_{ads1} \cdot [CO] + k_{ads2} \cdot [THC])^2 \cdot (1 + k_{ads3} \cdot [CO]^2 \cdot [THC]^2) \quad \text{Ec.8.6}$$

Las constantes de adsorción se calculan a partir de la siguiente expresión.

$$k_{absj} = k_{0absj} \cdot e^{-E_{absj}/R_g \cdot T_s} \quad \text{Ec.8.7}$$

Finalmente, la tabla 8.2 expresa los valores de las constantes asociadas al cálculo del denominador de la constante de reacción general.



	K_{ads}	E_a (J/mol)
K_{ads1}	65,5	-7990
K_{ads2}	2080	-3000
K_{ads3}	3,98	-96534

Tabla 8. 2 Constantes de reacción asociadas al proceso de adsorción [22].

8.3.2. Expresiones del balance energético

Las expresiones del balance energético deben ser consideradas en el interior del medio gaseoso y en la superficie del sustrato.

Ecuaciones del balance energético en el gas.

Aplicando en esta ecuación las premisas de entrada de gases estacionaria y conducción térmica axial despreciable la expresión queda de la siguiente forma.

$$0 = -\frac{\dot{m}}{A} \cdot c_{p,g} \cdot \frac{dT_g}{dx} + h_t(x) GSA \cdot (T_s - T_g) \quad \text{Ec.8.8}$$

La expresión para el coeficiente de convección se presenta a continuación.

$$h_t(x) = \frac{Nu_x \cdot \lambda_g}{d_h} \quad \text{Ec.8.9}$$

El valor de la conductividad térmica del gas viene dado por la siguiente formula.

$$\lambda_g = 2.269 \cdot 10^{-4} \cdot T_g^{0.832} \quad \text{Ec.8.10}$$

Cálculo del diámetro hidráulico.

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{P} \quad \text{Ec.8.11}$$

Ecuación del cálculo del número del Nusselt.

$$Nu_x = \left[Nu_1^3 + 0.7^3 + (Nu_2 - 0.7)^3 + Nu_3^3 \right]^{1/3} \quad \text{Ec.8.12}$$

- El primer factor del número de Nusselt es un valor comprendido entre 2 y 5 [10].



- Segundo factor del cálculo del número de Nusselt.

$$Nu_2 = 1.615 \left(\frac{Re \cdot Pr d_h}{x} \right)^{1/3} \quad \text{Ec.8.13}$$

- Tercer factor del cálculo del número de Nusselt.

$$Nu_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Pr} \right)^{1/6} \left(\frac{Re \cdot Pr d_h}{x} \right)^{1/2} \quad \text{Ec.8.14}$$

Finalmente, se presentan Las expresiones utilizadas para los números de Reynolds y Prandtl.

$$Re = \frac{v \cdot d_h}{\nu} \quad \text{Ec.8.15}$$

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda_g} = \frac{c_p \cdot \rho_g \cdot \nu_g}{\lambda_g} \quad \text{Ec.8.16}$$

Ecuaciones del balance energético en la superficie del catalizador.

La expresión que describe el balance energético en la superficie de catalizador se expresa a continuación.

$$0 = -h_t(x) \cdot GSA(T_s - T_g) + a(x) \cdot \sum_{k=1}^{N_R} (-\Delta H_k) \cdot r_k \quad \text{Ec.8.17}$$

El término $a(x)$ determina la distribución y cantidad de metal precioso conforme a la siguiente expresión [10].

$$a(x) = \exp(\alpha - \beta \cdot x) \quad \text{Ec.8.18}$$

La expresión 8.18 representa una posible modelización de la distribución axial de metales preciosos. Esta distribución puede simularse con otras expresiones en base a la tecnología utilizada para impregnar el sustrato con metales preciosos. Aun así, se ha decidido utilizar esta expresión al ser la que ha sido considerada previamente por las referencias bibliográficas utilizadas.



Finalmente las entalpías de reacción consideradas para cada contaminante.

	Entalpía de reacción (J/mol)
CO	283.000
C ₃ H ₆	1.387.470
CH ₄	890.000
H ₂	286.000

Tabla 8. 3 Entalpía de las reacciones de oxidación de los contaminantes [10].

El resto de términos de la ecuación no se describen al tratarse de valores numéricos o haber sido introducidos anteriormente.

8.3.3. Expresiones del balance de masa.

Como en el caso del balance energético, las ecuaciones del balance de masa deben considerarse respecto al gas y a la superficie del catalizador.

Ecuación del balance de masa en el gas.

la ecuación del balance de masa considerada es la siguiente.

$$0 = -\frac{\dot{m}}{A} \frac{dw_{i,g}}{dx} - \rho_g \cdot k_{m,i}(x) \cdot GSA \cdot (w_{i,g} - w_{i,s}) \quad \text{Ec.8.19}$$

En esta expresión aparece el termino $k_{m,i}$, que se refiere al coeficiente de transferencia de masa de cada contaminante en la mezcla de gases de escape.

$$k_{m,i}(x) = \frac{Sh_{x,i} \cdot D_{i,j}}{d_h} \quad \text{Ec.8.20}$$

El factor $k_{m,i}$, es proporcional al coeficiente de difusividad de cada especie contaminante a estudiar dentro de la mezcla de gases, la formula de dicho coeficiente es la que viene dada por la siguiente expresión [5].

$$D_{i,j} = \frac{1.43 \times 10^{-7} T^{1.75}}{P \left(2 \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) + \left(\frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1} \right)^{1/2} \left[(\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3} \right]^2} \quad \text{Ec.8.21}$$



Para completar el cálculo de k_{mi} es necesario deducir el número de Sherwood del gas dentro de los canales del catalizador. Para este cometido se utiliza la siguiente expresión.

$$Sh_{x,i} = \left[Sh_1^3 + 0.7^3 + (Sh_2 - 0.7)^3 + Sh_3^3 \right]^{1/3} \quad \text{Ec.8.22}$$

- El primer término del número de Sherwood se encuentra en un intervalo entre 2 y 5 y está relacionado con la geometría de las celdas [10].
- Segundo término del cálculo del número de Sherwood.

$$Sh_2 = 1.615 \cdot \left(\frac{Re \cdot Sc \cdot d_h}{x} \right)^{1/3} \quad \text{Ec.8.23}$$

- Tercer término del cálculo del número de Sherwood.

$$Sh_3 = 0.5 \cdot \left(\frac{2}{1 + 22Sc} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{Re \cdot Sc \cdot d_h}{x} \right)^{1/2} \quad \text{Ec.8.24}$$

Para el cálculo del número de Sherwood ha sido necesario utilizar la expresión del número del Schmidt.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,j}} \quad \text{Ec.8.25}$$

Donde la expresión utilizada para el cálculo de la viscosidad cinemática del gas es la siguiente.

$$\nu = (6.542 \times 10^{-11} \cdot T_g^2) + (6.108 \times 10^{-8} \cdot T_g) - 0.89 \times 10^{-5} \quad \text{Ec.8.26}$$

Ecuaciones del balance de masa en la superficie del catalizador.

Finalmente, se presenta la ecuación del balance de masa en la superficie de catalizador.

$$0 = \rho_g \cdot k_{m,i}(x) \cdot GSA(w_{i,g} - w_{i,s}) - a(x) \cdot M_i \cdot \sum_{k=1}^{N_R} \nu_k \cdot r_k \quad \text{Ec.8.27}$$

Con esta expresión se consideran introducidas todas las ecuaciones necesarias para el desarrollo del proyecto.



8.3.4. Resolución matemática del modelo

Las ecuaciones presentadas hasta el momento son las que describen el funcionamiento del catalizador. Una vez establecido el modelo se procede a la resolución matemática del mismo en base al análisis de los balances energéticos y de masa del sistema.

Con la intención de simplificar el análisis matemático del modelo se ha modificado la nomenclatura de las expresiones con respecto a la obtenida en base a la bibliografía. En la tabla 8.4 se detalla el cambio de nomenclatura.

Nomenclatura teórica	Nueva expresión	Comentarios.
$w_{i,g}$	x_i	Concentración del contaminante i en el interior del gas.
$w_{i,s}$	y_i	Concentración del contaminante i en la superficie del sustrato.
X	Z	Longitud del catalizador en dirección axial.
$\frac{m}{A}$	U	Flujo másico del gas por área, parámetro constante.
$\rho_g \cdot k_{m,i}(x) \cdot GSA$	C	Producto de la densidad del gas por el coeficiente de transferencia de masa del contaminante i por el ratio de la superficie de catalizador por unidad de volumen.
$a(x) \cdot M_i \cdot \sum_{k=1}^{N_g} v_k \cdot r_k$	$F_i(\vec{x}_i)$	Producto de la distribución de metal precioso por la suma de los parámetros cinéticos del gas.

Tabla 8. 4 Tabla de cambio de nomenclatura.

Por lo tanto, las ecuaciones del balance de masa quedan expresadas de la siguiente manera:

- Ecuación del balance de masa en el gas.

$$-u \cdot y'_i = C \cdot (y_i - x_i) \quad \text{Ec.8.28}$$

- Ecuación del balance de masa en el sustrato.

$$C \cdot (y_i - x_i) = F_i(\vec{x}_i) \quad \text{Ec.8.29}$$

El objetivo de las operaciones que se efectuarán a continuación es conseguir expresar los sistemas de ecuaciones descritos por las expresiones 8.28 y 8.29 en forma de un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden. De esta forma podremos resolver el modelo utilizando las herramientas de integración numérica incluidas en MATLAB, en concreto utilizaremos las instrucciones ode45 y ode15 para resolver el sistema.



En primer lugar se opera la ecuación del balance de masa, el primer paso es derivarla dando como resultado la siguiente expresión.

$$C \cdot (y'_i - x'_i) = \langle \text{grad}(F_i(\vec{x}_i)), x'_i \rangle \quad \text{Ec.8.30}$$

Se necesita obtener una expresión igual a $-u \cdot y'$ en el primer término, para ello se multiplica y divide este término por $-u$.

$$\frac{C}{-u} \cdot (-u y'_i) - C \cdot x'_i = \langle \text{grad}(F_i(\vec{x}_i)), x'_i \rangle \quad \text{Ec.8.31}$$

Igualando los términos $C \cdot (y_i - x_i)$ en las ecuaciones 8.28 y 8.29 se obtiene la ecuación 8.32.

$$-u \cdot y'_i = F_i(\vec{x}_i) \quad \text{Ec.8.32}$$

De tal manera que sustituido el término $-u y'_i$ la expresión de Ec.8.31 queda de la siguiente forma.

$$\frac{C}{-u} \cdot (F_i(\vec{x}_i)) - C \cdot x'_i = \langle \text{grad}(F_i(\vec{x}_i)), x'_i \rangle \quad \text{Ec.8.33}$$

La ecuación 8.33 es asimilable a un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que puede ser solucionado por MATLAB utilizando las instrucciones mencionadas con anterioridad. Se desarrollan los términos a ambos lados de la ecuación para ilustrar la forma del sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden. En primer lugar se muestra la parte izquierda de la igualdad desarrollada.

$$\frac{C}{-u} \cdot (F_i(\vec{x}_i)) - C \cdot x'_i = \frac{C}{-u} \cdot \begin{pmatrix} F_1(\vec{x}_i) \\ F_2(\vec{x}_i) \\ F_3(\vec{x}_i) \\ F_4(\vec{x}_i) \end{pmatrix} - C \cdot \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \\ x'_4 \end{pmatrix} \quad \text{Ec.8.34}$$

Se opera también la parte derecha de la ecuación. Aplicando el producto escalar de la función de las concentraciones por el operador Nabla obtenemos el gradiente.

$$\text{grad}(F_i(\vec{x}_i)) = \nabla \cdot F_i(\vec{x}_i) = \left(\frac{d}{dx_1}, \frac{d}{dx_2}, \frac{d}{dx_3}, \frac{d}{dx_4} \right) \cdot F_i(\vec{x}_i) = \left(\frac{dF_i(\vec{x}_i)}{dx_1}, \frac{dF_i(\vec{x}_i)}{dx_2}, \frac{dF_i(\vec{x}_i)}{dx_3}, \frac{dF_i(\vec{x}_i)}{dx_4} \right) \quad \text{Ec.8.35}$$



Desarrollando las formas de la ecuación 8.35 se consiguen tantas expresiones del gradiente como contaminantes.

La siguiente operación consiste en aplicar el producto escalar al vector de los gradientes de las concentraciones por el vector de la derivada de las concentraciones.

$$< \text{grad}(F_i(\bar{x}_i)), \bar{x}'_i > = \begin{pmatrix} \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \end{pmatrix} \quad \text{Ec.8.36}$$

Igualando las 2 partes del sistema de ecuaciones, se obtiene.

$$\begin{cases} \frac{C}{-u} \cdot (F_1(\bar{x}_i)) - C \cdot (x'_1) = \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{C}{-u} \cdot (F_2(\bar{x}_i)) - C \cdot (x'_2) = \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{C}{-u} \cdot (F_3(\bar{x}_i)) - C \cdot (x'_3) = \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \\ \frac{C}{-u} \cdot (F_4(\bar{x}_i)) - C \cdot (x'_4) = \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_1} \cdot x'_1 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_2} \cdot x'_2 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_3} \cdot x'_3 + \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_4} \cdot x'_4 \end{cases} \quad \text{Ec.8.37}$$

Operando el sistema para obtener la forma buscada se obtiene la expresión 8.38.

$$0 = \begin{pmatrix} \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_1} + C & \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_2} & \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_3} & \frac{dF_1(\bar{x}_i)}{dx_4} \\ \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_1} & \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_2} + C & \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_3} & \frac{dF_2(\bar{x}_i)}{dx_4} \\ \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_1} & \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_2} & \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_3} + C & \frac{dF_3(\bar{x}_i)}{dx_4} \\ \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_1} & \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_2} & \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_3} & \frac{dF_4(\bar{x}_i)}{dx_4} + C \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \\ x'_4 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{C}{-u} \cdot F_1(\bar{x}_i) \\ \frac{C}{-u} \cdot F_2(\bar{x}_i) \\ \frac{C}{-u} \cdot F_3(\bar{x}_i) \\ \frac{C}{-u} \cdot F_4(\bar{x}_i) \end{pmatrix} \quad \text{Ec.8.38}$$



El sistema de ecuaciones descrito en la expresión 8.38 constituye la base del programa de desarrollado para el predimensionado de catalizadores de oxidación. Para evitar entorpecer el desarrollo de la presente memoria, las expresiones de cada uno de los términos del sistema se han incluido en los anexos del proyecto.

Finalmente, para comprobar cuál es el incremento de temperatura debido a las reacciones químicas que se producen dentro del catalizador se toma como base del cálculo las ecuaciones del balance energético cuyas expresiones teóricas, 8.8 y 8.17 fueron presentadas con anterioridad.

Ecuación del balance energético en el sustrato.

$$0 = h_i(x) \cdot 18,930 \cdot (T_s - T_g) + a(X) \left[-(\Delta H_{CO} \cdot r_{CO}) - (\Delta H_{C_3H_6} \cdot r_{C_3H_6}) - (\Delta H_{CH_4} \cdot r_{CH_4}) - (\Delta H_{H_2} \cdot r_{H_2}) \right] \quad \text{Ec.8.39}$$

Ecuación del balance energético en el gas.

$$0 = -\frac{\dot{m}}{A} \cdot (1009,1248 + 0,2182 \cdot T_g) \cdot \frac{dT_g}{dx} + h_i(x) \cdot 18,9 \cdot (T_s - T_g) \quad \text{Ec.8.40}$$

Igualando términos se llega a la siguiente expresión.

$$0 = -\frac{\dot{m}}{A} \cdot (1009,1248 + 0,2182 \cdot T_g) \cdot \frac{dT_g}{dx} + a(X) \left[-(\Delta H_{CO} \cdot r_{CO}) - (\Delta H_{C_3H_6} \cdot r_{C_3H_6}) - (\Delta H_{CH_4} \cdot r_{CH_4}) - (\Delta H_{H_2} \cdot r_{H_2}) \right] \quad \text{Ec.8.41}$$

Finalmente se obtiene la siguiente ecuación diferencia ordinaria.

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{a(X) \left[-(\Delta H_{CO} \cdot r_{CO}) - (\Delta H_{C_3H_6} \cdot r_{C_3H_6}) - (\Delta H_{CH_4} \cdot r_{CH_4}) - (\Delta H_{H_2} \cdot r_{H_2}) \right]}{\frac{\dot{m}}{A} \cdot (1009,1248 + 0,2182 \cdot T_g)} \quad \text{Ec.8.42}$$

Esta ecuación puede ser resuelta con la instrucción ode45 en MATLAB [6] y proporciona la distribución de temperaturas adiabáticas a lo largo del catalizador.



9. Programa para el diseño de catalizadores

Como se ha indicado anteriormente, el objetivo principal del proyecto es la creación de un programa para simular el comportamiento de un catalizador de oxidación. En este capítulo se explicará la estructura general del programa.

Antes de comenzar a describir el programa se considera necesario destacar que para el desarrollo del mismo se ha elegido trabajar en entorno MATLAB, principalmente debido a que este software contiene instrucciones concebidas para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Como se ha explicado con anterioridad, este tipo de sistemas forman parte de la resolución matemática desarrollada para resolver el problema. En concreto las instrucciones utilizadas para la resolución de los sistemas han sido de tipo ode15 y ode45 [6].

9.1. Estructura del programa

Una vez resuelto, el modelo matemático proporciona el valor de las concentraciones de las sustancias contaminantes en la salida del catalizador en base a las concentraciones iniciales correspondientes a la entrada del catalizador. El problema que se plantea al resolver el sistema para todo el catalizador es que no se puede obtener la variación de la concentración de los contaminantes a lo largo del eje principal del catalizador.

Para solucionar el problema mencionado anteriormente se ha dividido el catalizador en fracciones del mismo tamaño distribuidas a lo largo del eje longitudinal del mismo, de tal manera que se pueda solucionar independientemente el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que rige el comportamiento de cada una de las fracciones. Es evidente que cuanto mayor sea el número de divisiones consideradas, mayor será la precisión de los valores obtenidos de la concentración de contaminantes en el interior del catalizador.

Con la intención de permitir al usuario el escoger entre la precisión de los resultados y el tiempo necesario para efectuar los cálculos se ha procurado que el número de divisiones sea un factor que pueda ser modificado por el operador del programa.

Debe tenerse en cuenta que para el cálculo del primer tramo se utilizan como condiciones iniciales las del gas en la entrada del catalizador. Estos valores deben ser proporcionados por el usuario, lo ideal es que estos parámetros sean obtenidos experimentalmente a partir de mediciones en el motor para el que se diseñará el catalizador. Posteriormente, las concentraciones de salida obtenidas del cálculo de este



primer tramo se utilizan como concentraciones de entrada para el siguiente, este método se repite hasta alcanzar el final del catalizador, las concentraciones obtenidas al final del último tramo se corresponderán con las concentraciones de contaminantes antes a la salida del catalizador.

En el diagrama que se muestra a continuación se explica gráficamente esta estrategia para el caso de 2 contaminantes, el monóxido de carbono y el propileno como representante de los hidrocarburos.

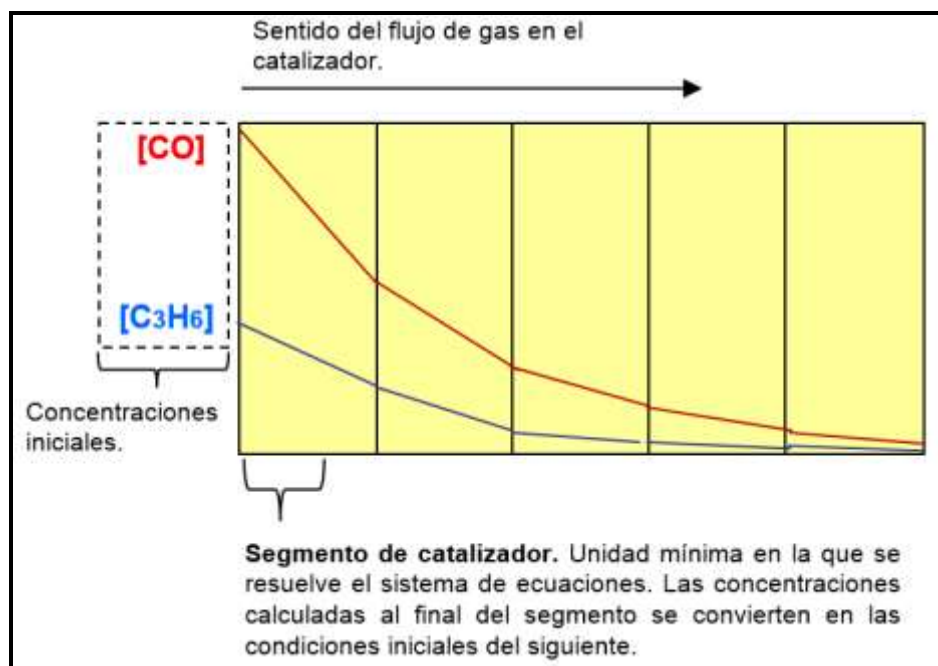


Figura 9. 1 Estrategia para el cálculo de las concentraciones dentro del catalizador.

En lo que se refiere a la estructura del programa, este consiste en una serie de subprogramas incluidos dentro de un algoritmo principal cuya función es ejecutar los subprogramas en un orden determinado. A grandes rasgos, los programas se dividen en 2 familias.

- Algoritmos de cálculo de las propiedades de los gases.
- Algoritmos para la resolución del modelo matemático.

Los algoritmos del cálculo de propiedades se encargan de determinar los parámetros que definen el flujo de gases, mientras que los algoritmos de resolución solucionan el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que resuelve el modelo. Los algoritmos de resolución son ejecutados una vez se ha caracterizado el flujo de gases.



En el esquema que se presenta a continuación se muestra de una manera general la estructura del programa.

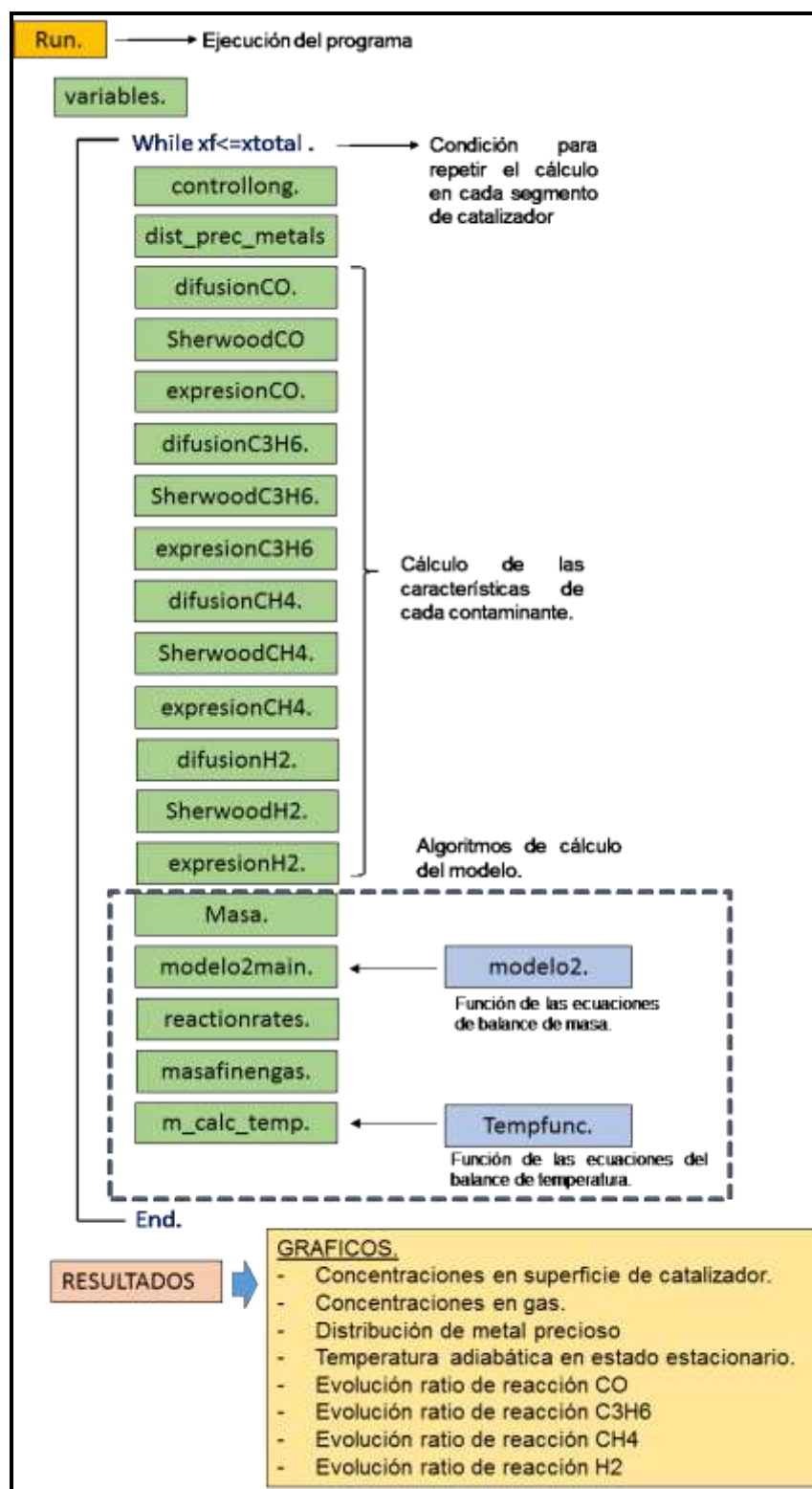


Figura 9. 2 Estructura del programa.



9.1.1. Datos de entrada

Para la ejecución del programa es necesario que el usuario introduzca una serie de parámetros que están relacionados con las propiedades de gas y del catalizador. Por otra parte también es necesario definir los valores que determinaran con que precisión se calcularán la concentraciones de contaminantes, en el siguiente listado se mencionan los parámetros más relevantes a tener en cuenta.

- Propiedades del flujo de gas.
 - Porcentaje en masa de cada contaminante.
 - Condiciones de presión y temperatura de los gases de escape.
 - Velocidad del caudal de gases.
 - Flujo másico del caudal de gases.
- Propiedades del catalizador.
 - Longitud total.
 - Área frontal del catalizador.
 - Perímetro de las celdas.
 - Densidad de celdas.
 - Superficie de reacción por unidad de volumen.
- Parámetros de cálculo.
 - Número de tramos de cálculo en los que se divide el catalizador.

La posibilidad de variar estos valores es lo que proporciona al programa su flexibilidad, ya que al modificar ciertos parámetros, como pueden ser la superficie de reacción por unidad de volumen o la densidad de celdas, se permite evaluar diferentes configuraciones de catalizador. Esto puede ser útil para comparar el comportamiento de 2 diseños distintos y deducir cual el más eficaz.

Por otra parte, las características del flujo de gases pueden modificarse en función al motor a estudiar, esto permite adaptar el diseño del catalizador a diferentes aplicaciones.



Para la caracterización del motor a estudiar se han utilizado los datos que aparecen en la tabla 9.1 y los de la tabla 9.2 respecto a las concentraciones de los gases de escape.

	Valores de referencia	
Régimen de motor	4250	rpm
Proporción aire-combustible	23,4	-
Tª salida de turbo	545	°C
Presión de salida de turbo	105400	Pa
Flujo másico (DOC)	95,9	kg/h

Tabla 9. 1 Condiciones de los gases de escape [19].

	Percentiles	
CO ₂	13,641	% (en masa)
H ₂ O	5,348	% (en masa)
N ₂	72,947	% (en masa)
O ₂	7,749	% (en masa)
CO	0,022	% (en masa)
HC	0,006	% (en masa)
NO _x	0,282	% (en masa)
PM	0,005	% (en masa)

Tabla 9. 2 Composición de los gases de escape [19].

9.1.2. Expresión de los resultados

Los resultados pueden representarse en forma de un listado de valores numéricos o bien en forma de gráfico. Para mayor comodidad en la interpretación, solamente se explicará la forma gráfica, los gráficos que proporciona el programa son los siguientes.

- Evolución de la concentración de los contaminantes en el interior del catalizador.
- Evolución de la concentración de los contaminantes en el gas.
- Temperatura adiabática en el catalizador.
- Distribución metal precioso en el catalizador.
- Evolución de la constante de reacción CO.
- Evolución de la constante de reacción C₃H₆.
- Evolución de la constante de reacción CH₄.
- Evolución de la constante de reacción H₂.



A continuación se ilustrará un ejemplo de cada gráfico, los ejemplos son el resultado de evaluar el funcionamiento de un catalizador a 540K. Se ha escogido esta temperatura para mostrar la conversión de contaminantes debido a que es ligeramente superior a la temperatura de light off y por lo tanto representa el funcionamiento del catalizador en unas condiciones de trabajo en las que está preparado para operar.

Gráfico de la evolución de los contaminantes en la superficie del catalizador.

En esta figura se muestra la evolución de las concentraciones de cada uno de los contaminantes a lo largo del catalizador en unidades de porcentaje en masa, se puede observar que la concentración de contaminantes se reduce a gran velocidad cerca de la entrada del catalizador. Sin embargo, más adelante la velocidad de oxidación de los contaminantes va disminuyendo. Esto se debe en gran medida a la mayor concentración de contaminantes en la entrada, ya que como se puede deducir a partir de las expresiones que modelan la cinética química del catalizador, cuanto mayor sea la concentración de reactivos más alta será la velocidad de reacción.

Por otra parte, es interesante considerar desde un punto de vista de diseño que el gráfico permite deducir a partir de la escala que gradúa los valores en el eje de abscisas cual debe ser la longitud mínima del catalizador para oxidar todos los contaminantes.

Por último, es necesario destacar que los valores de concentración reflejados en este gráfico se corresponden con los del flujo de gas en contacto con las paredes interiores de las celdas del catalizador.

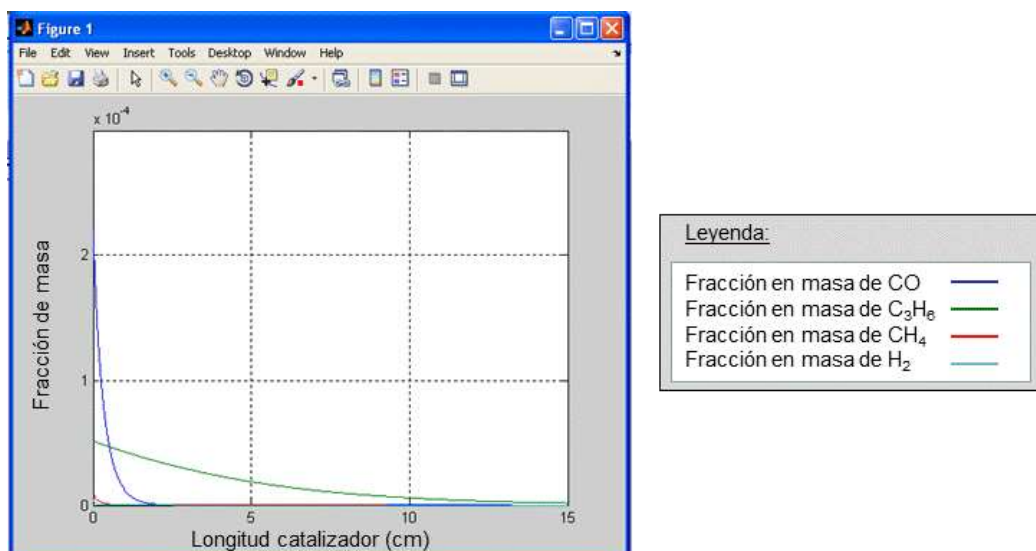


Figura 9. 3 Evolución de contaminantes dentro del catalizador (540K).



Gráfico de la Evolución de los contaminantes en el interior de gas

Este gráfico proporciona una información muy similar al anterior, con la diferencia de que las concentraciones representadas se corresponden con las del flujo de gas en el centro de las celdas del catalizador. Los valores representados en este gráfico se deducen a partir de los del anterior aplicando las expresiones que definen el transporte de masa dentro del gas.

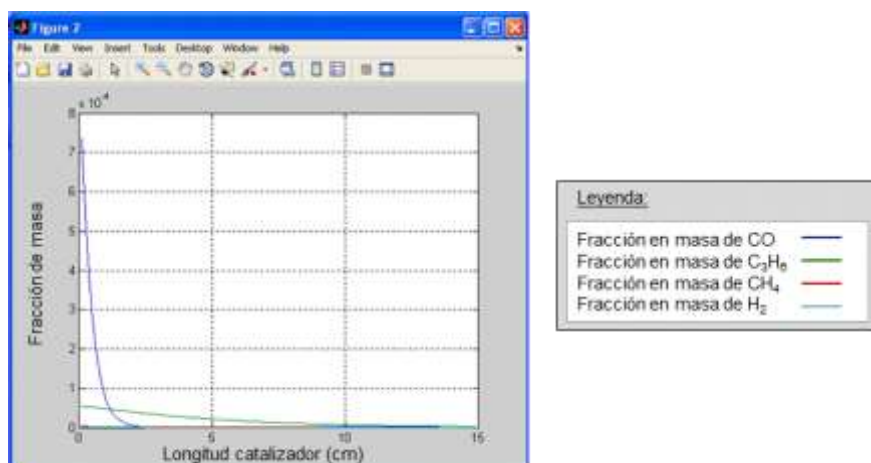


Figura 9. 4 Evolución de los contaminantes en el gas (540K).

Gráfico de la Evolución de la temperatura adiabática en el interior del catalizador.

Al ser exotérmicas, las reacciones que se producen en el interior del catalizador incrementan su temperatura, esto se muestra en el siguiente gráfico. Cabe destacar que el incremento es mínimo debido a la poca cantidad de reactivos presentes en el gas. Las condiciones de cálculo para este gráfico son adiabáticas, pues la única fuente de calor considerada proviene de las reacciones de oxidación en la superficie del catalizador.

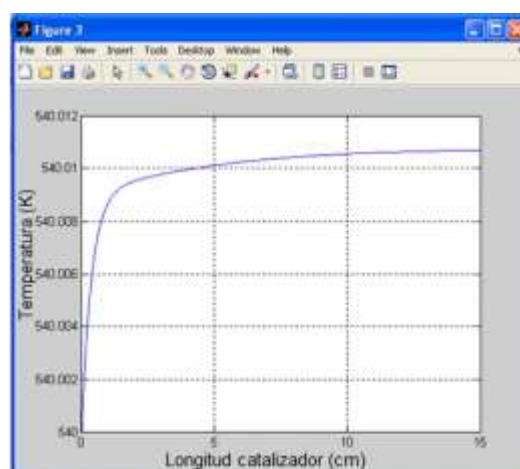


Figura 9. 5 Evolución de la temperatura adiabática (540K).



Gráfico de la distribución de metal precioso.

Este grafico muestra la distribución de metales preciosos, de acuerdo a la expresión 8.18, a lo largo del eje longitudinal del catalizador.

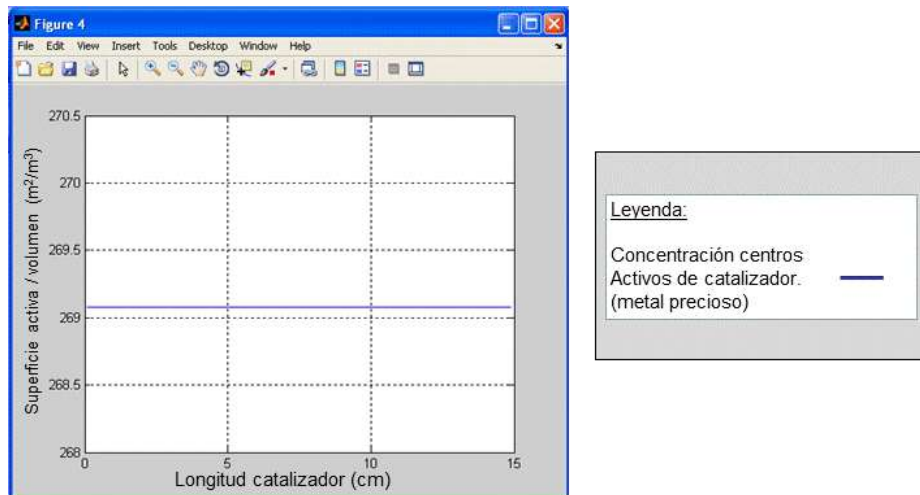


Figura 9. 6 Distribución uniforme de metales preciosos.

Evolución de la constante de reacción CO

La evolución de las constantes de reacción se ha incluido para evaluar cómo varía la velocidad de reacción de los contaminantes. En primer lugar se muestra la evolución de la constante del monóxido de carbono y posteriormente las del resto de contaminantes.

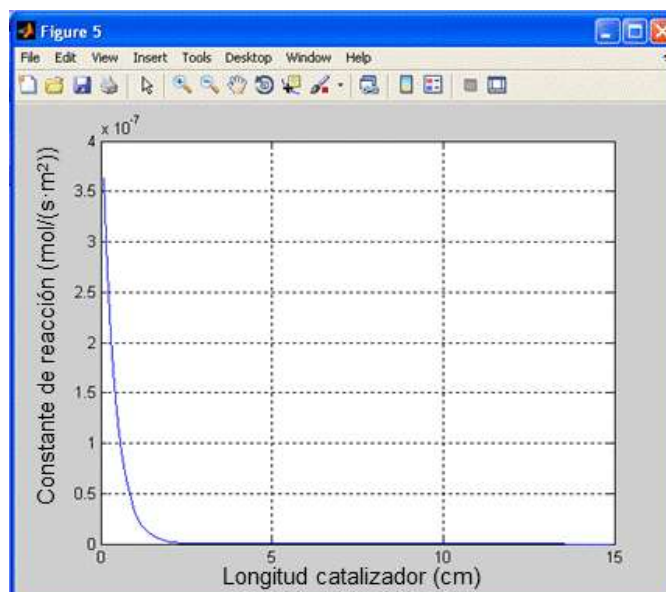


Figura 9. 7 Evolución de la constante de reacción del CO (540K).



Evolución de la constante de reacción C_3H_6

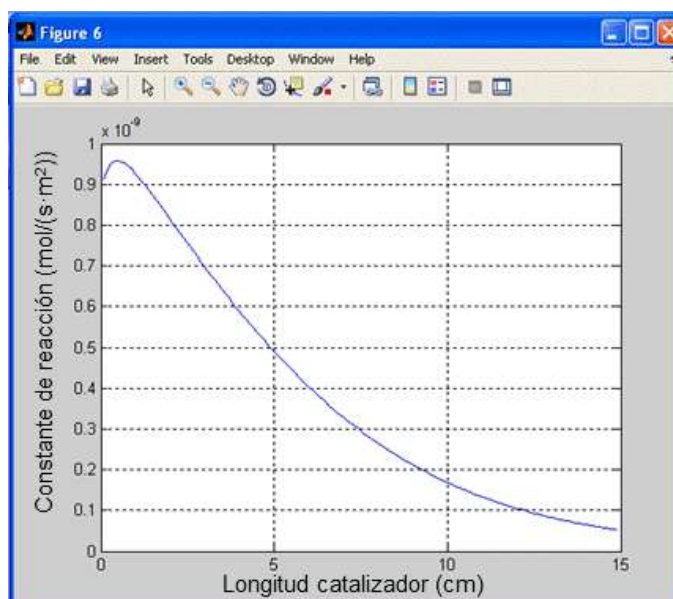


Figura 9. 8 Evolución de la constante de reacción del propileno (540K).

Evolución de la constante de reacción CH_4

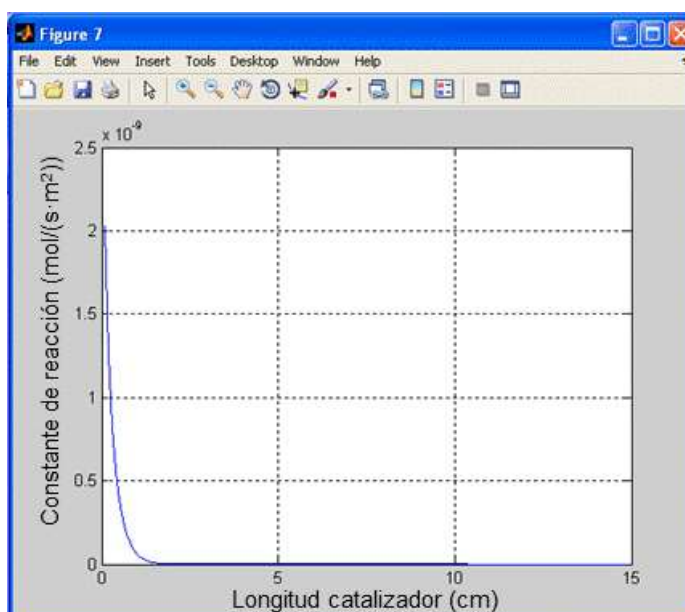


Figura 9. 9 Evolución de la constante de reacción del metano (540K).



Evolución de la constante de reacción H₂

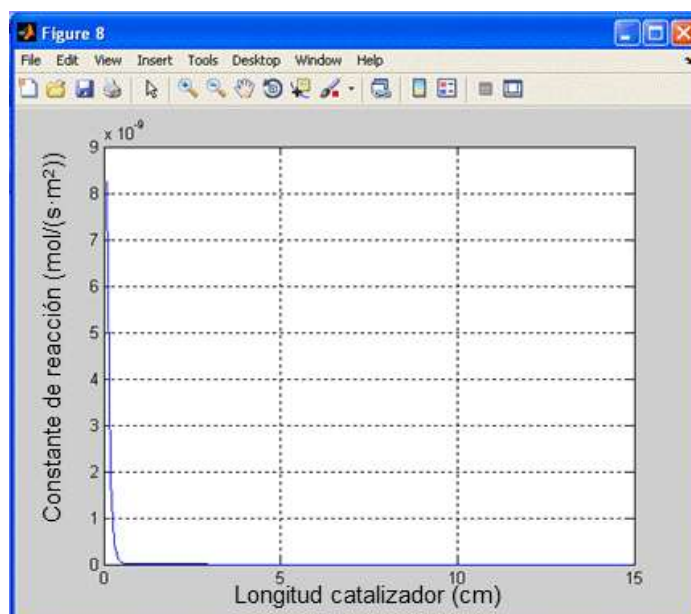


Figura 9. 10 Evolución de la constante de reacción del Hidrógeno (540K).



10. Resultados de los cálculos

En este apartado se detallan una serie de resultados obtenidos a partir de cálculos efectuados utilizando el programa desarrollado para evaluar el funcionamiento de un catalizador de oxidación. El objetivo es comparar los valores de diferentes diseños de catalizador con la intención de evaluar la coherencia del programa en base a los resultados esperados.

10.1. Estudio de la influencia de la temperatura de trabajo

En este apartado se ha modificado la temperatura de trabajo del catalizador para comprobar como el desempeño del mismo depende de la temperatura a la que se encuentre. Tal como se puede ver en la figura que se muestra a continuación, a bajas temperaturas el catalizador de oxidación prácticamente no tiene ningún efecto sobre la composición de los gases de escape. Este hecho es coherente con el funcionamiento real de un catalizador, ya que como se ha explicado anteriormente, es necesario que el catalizador alcance una temperatura mínima, llamada temperatura de light off para trabajar eficazmente.

Evolución concentraciones (373K)

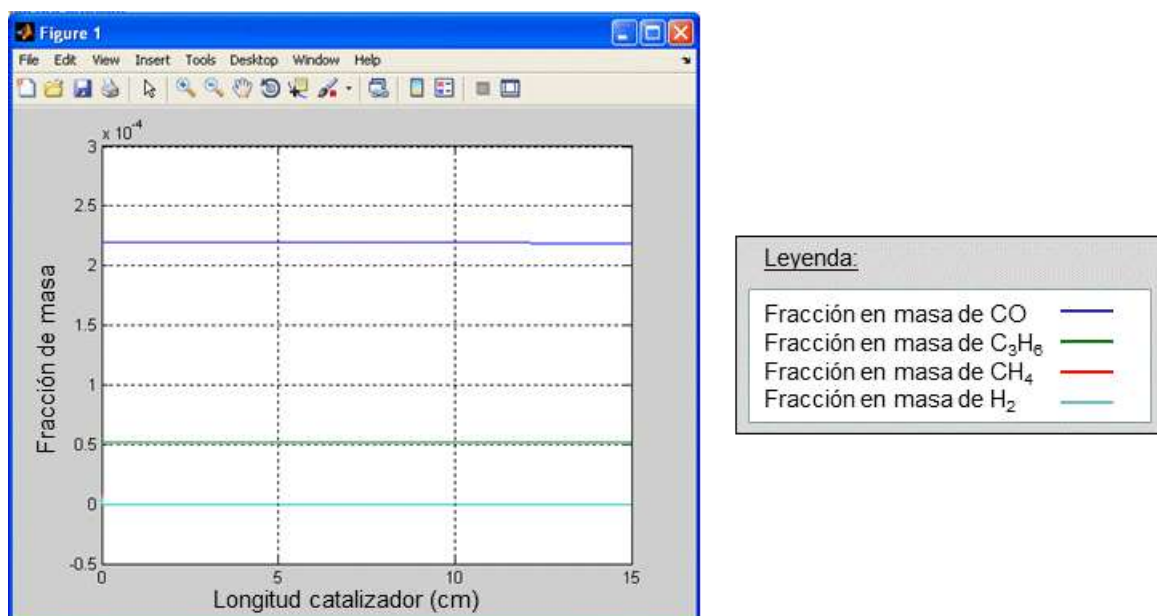


Figura 10. 1 Evolución de la concentración de contaminantes (373K).



A medida que aumenta la temperatura de trabajo el rendimiento del catalizador mejora, de tal manera que una vez alcanzados los 530K se considera que la cantidad de monóxido de carbono e hidrocarburos que sale del catalizador es despreciable.

Evolución concentraciones (530K)

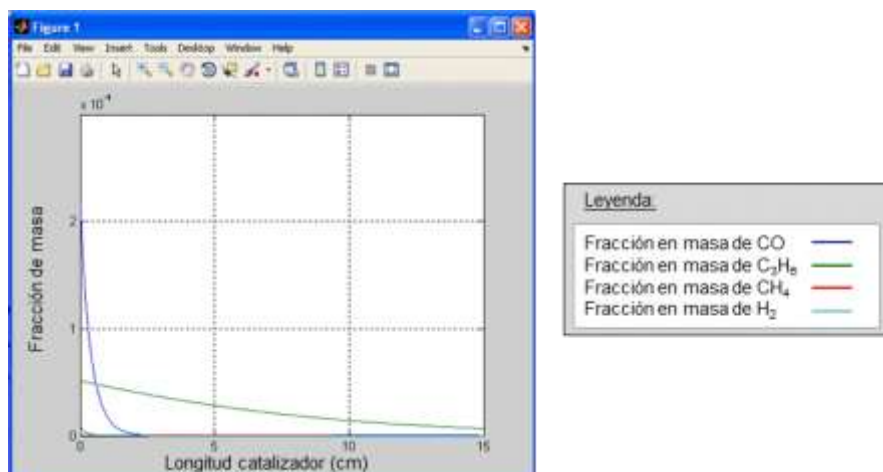


Figura 10. 2 Evolución de la concentración de contaminantes (530K).

Para ilustrar claramente este comportamiento se ha graficado la influencia de la temperatura sobre la constante de reacción en la superficie del catalizador para el monóxido de carbono.

Evolución de la constante de reacción del CO en función de la temperatura

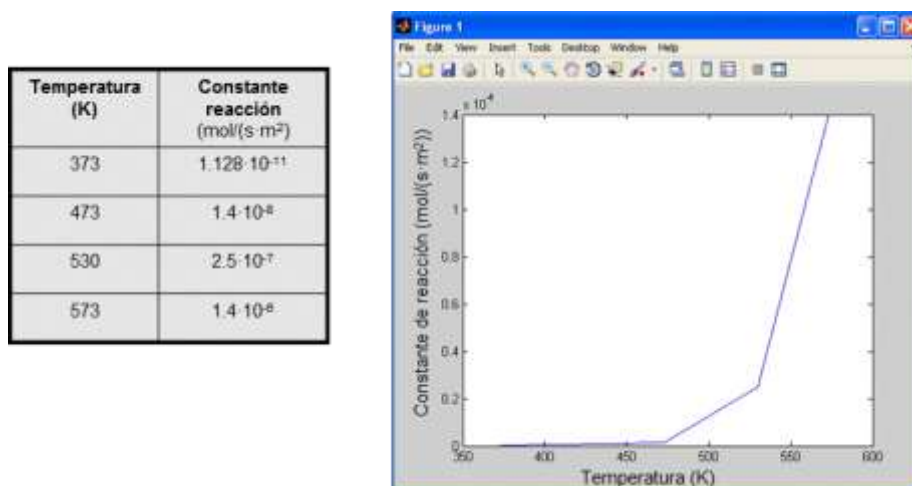


Figura 10. 3 constante de reacción del CO en función de la temperatura.



10.2. Calculo del incremento de temperatura adiabático

El resultado muestra como a bajas temperaturas el incremento de temperatura es prácticamente nulo, lo cual es lógico considerando que en esas condiciones apenas se producen reacciones en el interior del catalizador. A medida que aumenta la temperatura de trabajo se incrementa también el número de reacciones en el catalizador, en consecuencia, el incremento de temperatura debido a las reacciones es mayor. De todos modos este incremento de temperaturas es despreciable en ambos casos.

Distribución axial de la temperatura adiabática a 373K

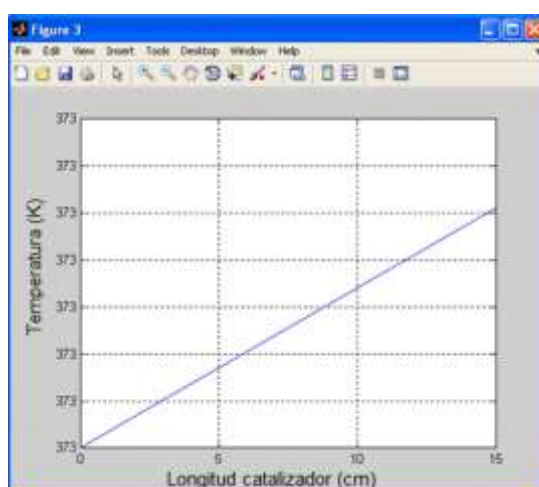


Figura 10. 4 Temperatura adiabática a 373K.

Distribución axial de la temperatura adiabática a 540K

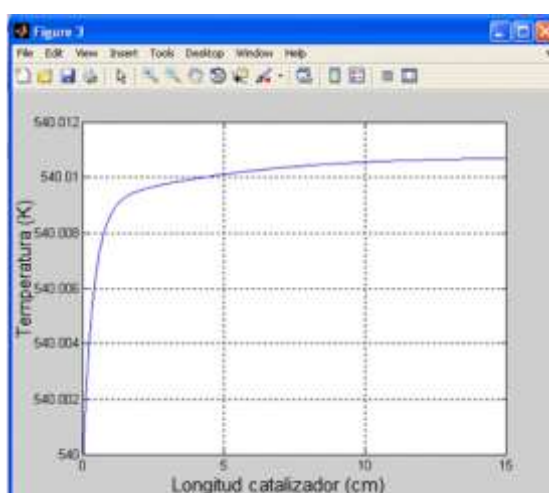


Figura 10. 5 Temperatura adiabática a 540K.



10.3. Influencia de la cantidad de metal precioso

Se ha considerado interesante comparar el comportamiento de 2 versiones de catalizador cargadas con diferentes concentraciones de metal precioso, para ambos casos se ha establecido que la distribución de metal precioso a lo largo del eje longitudinal del catalizador es uniforme. El primer caso que se muestra se corresponde a un ejemplo de catalizador de 15 cm que es capaz de eliminar los contaminantes que recibe trabajando a una temperatura de 540K.

Caso base, catalizador de 15 cm a 540K

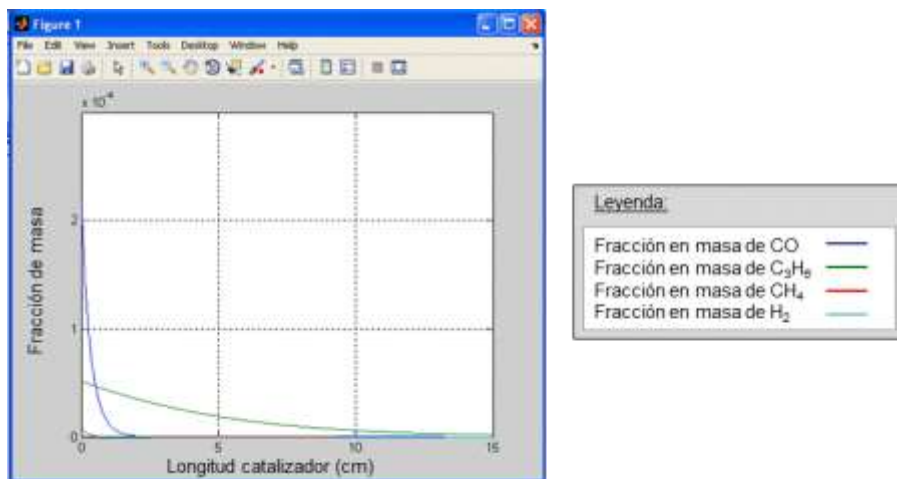


Figura 10. 6 Evolución de contaminantes, concentración base de metales preciosos.

Manteniendo las mismas condiciones de temperatura de trabajo, concentraciones de contaminantes en el flujo de gas que recibe el catalizador y utilizando un diseño de catalizador igual al del ejemplo anterior excepto por el hecho de que contiene el doble de metal precioso por unidad de superficie se ha vuelto a efectuar el cálculo del rendimiento.

Los resultados indican, tal como se muestra en la imagen 10.7 que el rendimiento del catalizador ha mejorado notablemente. De hecho, considerando los resultados de la figura 10.7 la longitud del catalizador podría reducirse a 3 cm, este resultado es coherente con lo esperado ya que un aumento de la concentración de metal precioso implica un incremento de los centros en los que puede llevarse a cabo la reacción de oxidación.



Catalizador con el doble de carga de metal precioso

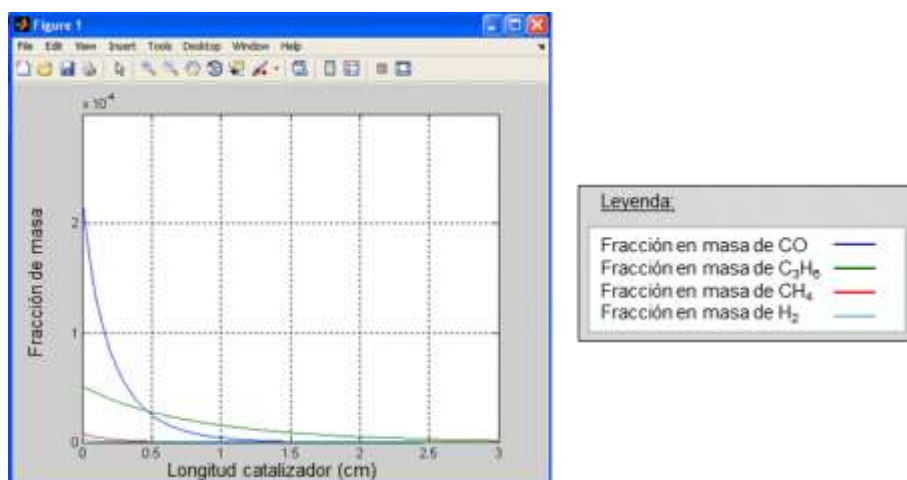


Figura 10. 7 Evolución de contaminantes para doble de metales preciosos.

10.4. Influencia de la distribución de metales preciosos

Uno de los aspectos que permite evaluar el programa es la eficacia del catalizador en base al perfil de distribución de metales preciosos a lo largo del eje longitudinal del mismo. La motivación para realizar este estudio surge a partir de una de las deducciones mencionadas anteriormente, según la cual la mayor parte de las reacciones de oxidación suceden en la parte frontal del catalizador.

Considerando lo explicado en el párrafo anterior y teniendo en cuenta que una mayor concentración de metal precioso mejora el rendimiento del catalizador, es lógico pensar que situar una mayor cantidad de metal precioso en la zona frontal del catalizador mejorará notablemente el rendimiento del mismo y permitirá conseguir los mismos resultados utilizando menos cantidad de metal precioso.

Para verificar esta hipótesis se han ejecutado los cálculos para 2 diseños distintos de catalizador entre los cuales las únicas diferencias son la distribución y la cantidad de metal precioso empleada. Los resultados de estos cálculos se explicaran a continuación.

Cabe destacar que el parámetro utilizado para evaluar la cantidad de metal precioso es un número adimensional deducido a partir del valor de la superficie activa de metal precioso por unidad de volumen calculado para longitud total del catalizador, por lo tanto, este valor no debe interpretarse directamente como la masa de metales preciosos empleada.



Perfil uniforme de distribución de metal precioso en el catalizador

Nótese la distribución uniforme de metal precioso a lo largo de los 15 centímetros del catalizador.

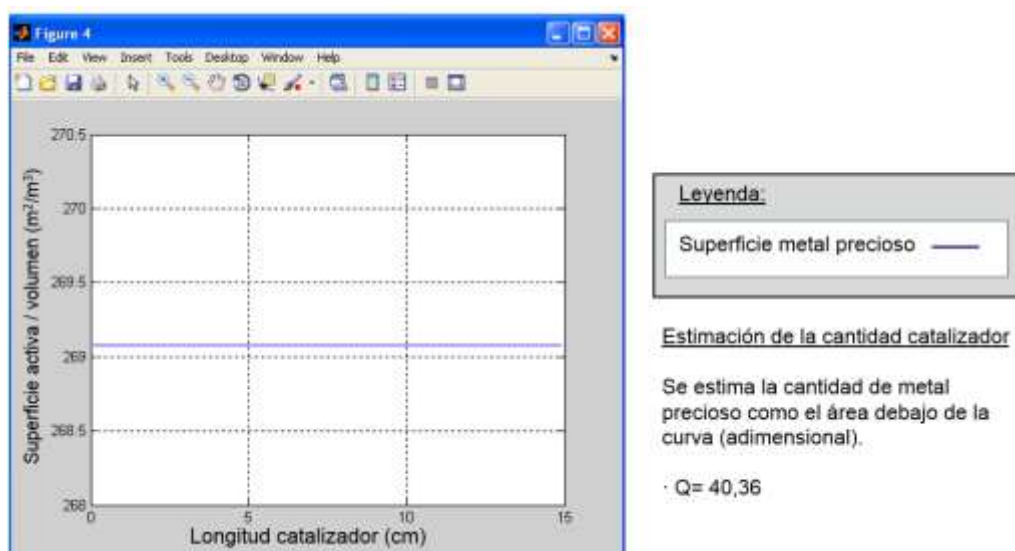


Figura 10. 8 Perfil de distribución uniforme de metales preciosos.

Distribución de contaminantes en el catalizador, caso de distribución constante

La totalidad de los contaminantes se eliminan en un catalizador de 15 centímetros esta condición debe cumplirse también en el segundo diseño de catalizador.

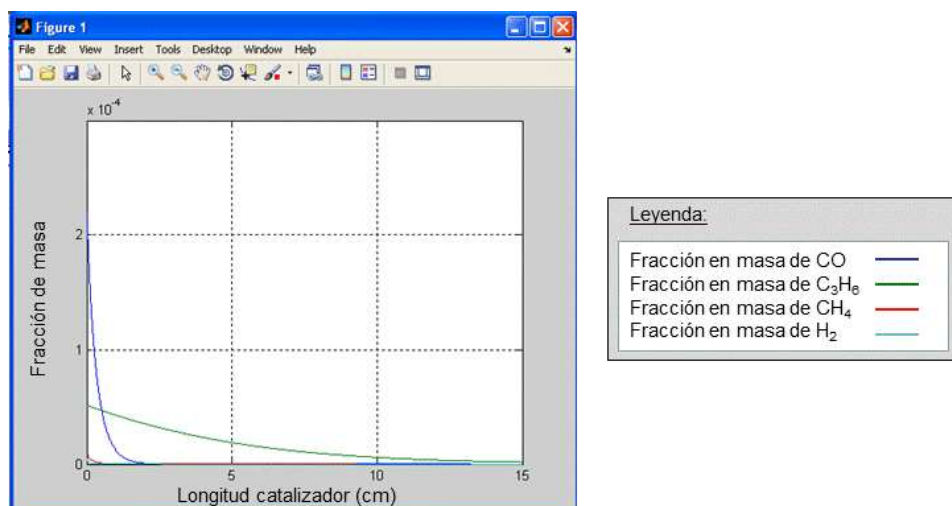


Figura 10. 9 Evolución de contaminantes, distribución uniforme de metales preciosos.



Perfil variable de distribución de metal precioso en el catalizador

El perfil considerado en el segundo diseño contiene una cantidad sensiblemente superior de centros de reacción en la zona frontal del catalizador.

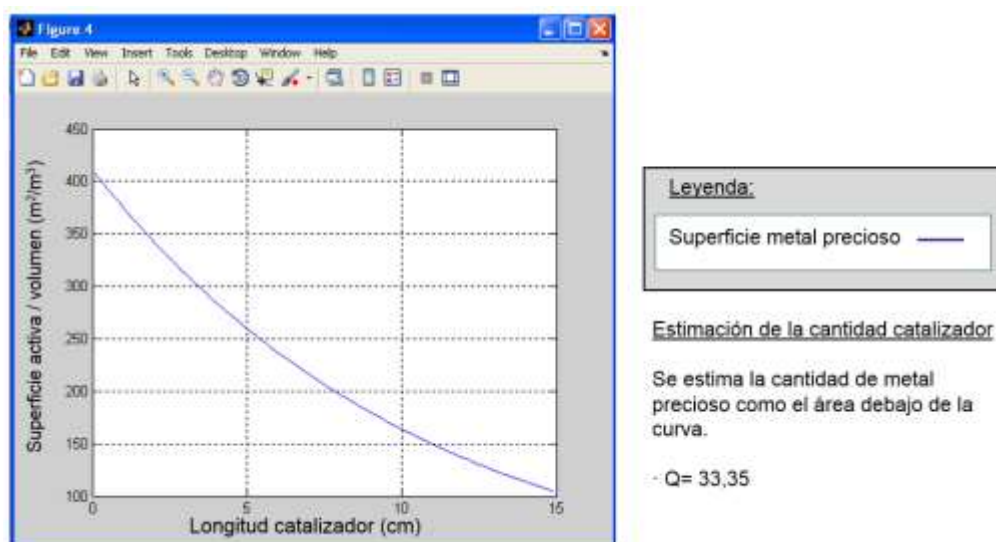


Figura 10. 10 Perfil de distribución variable de metales preciosos.

Distribución de contaminantes en el catalizador, caso de distribución variable

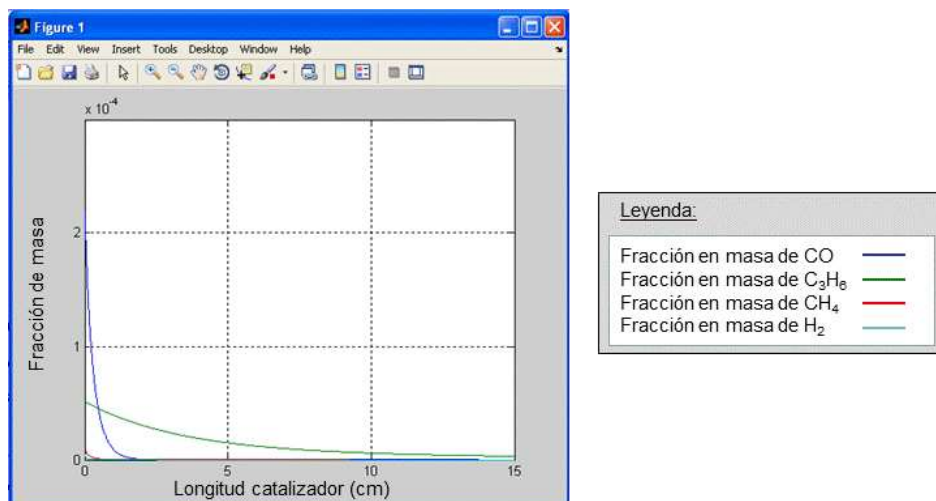


Figura 10. 11 Evolución de contaminantes, distribución variable de metales preciosos.



Tal como se puede deducir en base a la información aportada por los gráficos anteriores, es posible reducir en un 17% la cantidad de metal precioso empleada en el catalizador sin afectar al rendimiento del mismo.



11. Impacto ambiental

Los catalizadores de oxidación son sistemas que actualmente deben equiparse obligatoriamente en todos los vehículos equipados con un motor Diésel. En este sentido, se considera que el impacto ambiental asociado al proyecto no está relacionado directamente con una reducción de las emisiones contaminantes de estos vehículos, ya que los catalizadores utilizados actualmente cumplen con el cometido de eliminar las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos.

Por otra parte, tal como se ha mostrado en el apartado de resultados, el uso del programa permite estudiar con un coste muy bajo nuevas distribuciones de metal precioso a lo largo de catalizador que consigan maximizar la eficacia del dispositivo, reduciendo de esta manera la cantidad de metal precioso necesaria para su funcionamiento. Este es el principal efecto a tener en cuenta respecto al impacto ambiental del proyecto.

La extracción de metales preciosos, es una actividad sumamente contaminante que debe desarrollarse en grandes instalaciones industriales que tienen un fuerte impacto ambiental en la zona en la que operan. Las minas de metales preciosos pueden ser tanto de cielo abierto como de superficie. Este tipo de minería está concentrada en pocos países, actualmente los productores mundiales más importantes son Sudáfrica, Rusia, Estados Unidos y Canadá. De estos países el mayor productor de metales preciosos es Sudáfrica que genera cerca del 65% del total mundial [14]. Sudáfrica también es el país con mayores reservas de metales preciosos conocidas, se estima que el 88% de las reservas mundiales están localizadas en este país.

En lo que respecta a la demanda, cerca del 50% de la producción de metales preciosos es usada por la industria de la automoción para la construcción de dispositivos para el control de emisiones. Tanto los catalizadores de 3 vías que emplean platino, paladio y rodio y que son utilizados en los vehículos equipados con motores de ciclo Otto, como los catalizadores de oxidación y los filtros de partículas, más propios de motores Diésel y que emplean platino y paladio, constituyen la principal demanda de este tipo de materiales.

El gráfico 11.1 muestra la evolución de la producción de metales preciosos. Nótese el fuerte incremento en la producción a partir de la década de los 70, cuando comienzan a utilizarse los catalizadores para el control de emisiones en la industria de la automoción. En la actualidad, la producción global de metales preciosos asciende a una cifra cercana a las 500 toneladas anuales.



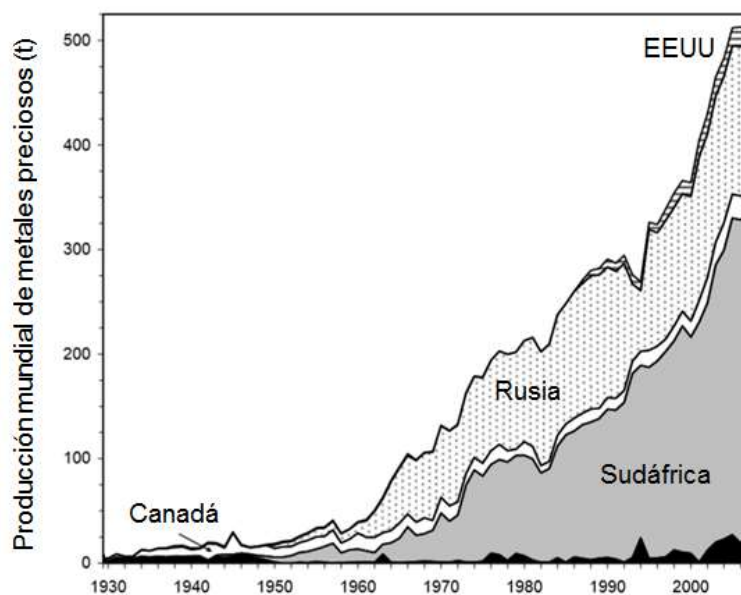


Figura 11. 1 Producción mundial de metales preciosos [14].

Otros usos de los metales preciosos lo constituyen actividades como la joyería, la industria de la electrónica o la fabricación de material de laboratorio. En el gráfico 11.2 puede observarse esta distribución en el caso del platino. Es especialmente interesante observar la creciente importancia de la demanda asociada a catalizadores de automoción.

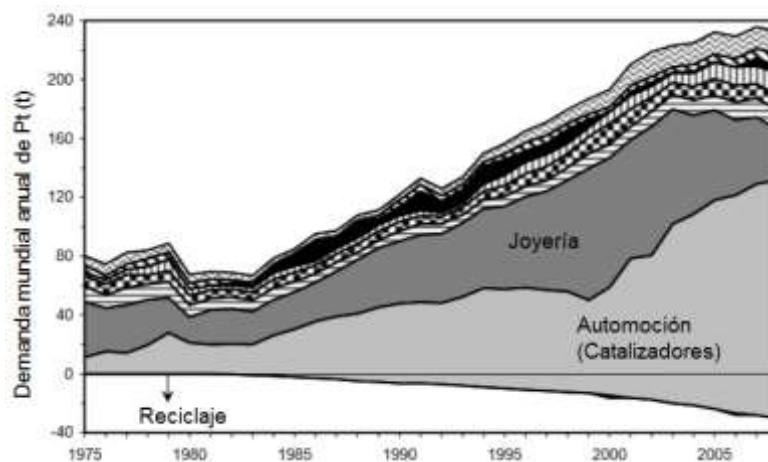


Figura 11. 2 Demanda mundial anual de platino [14].

Una vez aclarados tanto el porcentaje de la demanda de metales preciosos asociado a la industria de la automoción como el volumen de la producción anual de este tipo de materiales se procede a evaluar el posible impacto ambiental del proyecto. Como se ha mencionado anteriormente, se considerará como ejemplo una reducción global en el uso de metales preciosos del 17% deducido a partir de los resultados en el capítulo anterior. Dicho



esto, se presentan a continuación datos relativos al impacto ambiental causado por algunas de las minas de metal precioso más importantes a nivel mundial.

Mina	Gasto energético (GJ/kg de metal precioso)	Consumo agua (m ³ /kg de metal precioso)	Emisiones (t de CO ₂ / kg de metal precioso)
Bafokeng-Ras	116	235	29,1
Lebowa	164	385	39,4
Potgietersrust	201	277	31,1
Amandelbult	106	209	26,3
Rustenburg	132	229	33,2
Union	190	237	42,9
Twickenham	28,5	409	2,3
Mototolo	74,8	192	18,6
Mimosa	107	579	-
Marula	108	582	-
Croc. River	145	1086	33,6
Northam	226	1612	78,3
Zimplats	241	606	-
Valor medio	141,48	510,62	33,48

Tabla 11. 1 Impacto ambiental de la minería de metales preciosos [14].

A partir del valor medio de los datos de impacto ambiental asociado a estas explotaciones y teniendo en cuenta el volumen de producción anual de metales preciosos se puede deducir el gasto energético, el consumo de agua y las emisiones de CO₂ globales asociadas a este tipo de minería durante un año. Para este cálculo se ha tenido en cuenta solamente la parte de la producción de metales preciosos relativa al sector de la automoción que se corresponde con el 50% de la demanda, el resultado se muestra en la tabla 11.2.

Gasto energético anual (GJ)	Consumo agua anual (m ³ /kg)	Emisiones (t de CO ₂)
3,54E+07	1,28E+08	8,37E+06

Tabla 11. 2 Impacto ambiental global de la extracción de metales preciosos.

Se considera que este impacto está asociado a la fabricación de vehículos equipados con motor de combustión interna en general, independientemente de si van equipados con motores de tipo Diésel o de tipo Otto puesto que ambos tipos de motores utilizan metales preciosos en sus dispositivos de control de emisiones.



A continuación, teniendo en cuenta una reducción de la demanda del 17% tal como se estimó anteriormente, la reducción en el impacto ambiental viene expresada en la tabla 11.3.

Gasto energético anual (GJ)	Consumo agua anual (m ³ /kg)	Emisiones (t de CO ₂)
6,01E+06	2,17E+07	1,42E+06

Tabla 11. 3 Reducción global del impacto ambiental a causa del proyecto.

El impacto descrito en la tabla equivale a los siguientes valores.

- Una reducción en el consumo energético equivalente al consumo anual de 170.000 familias [13].
- Reducción en el consumo de agua equivalente al consumo anual de 155.000 familias [13].
- Reducción en las emisiones de CO₂ equivalente al producido anualmente por 62.000 familias [13].

Finalmente, se considera necesario añadir que los impactos calculados constituyen una estimación general del potencial del proyecto, para cuantificar con exactitud el impacto ambiental se requeriría un estudio más exhaustivo del tema.



12. Análisis económico

En este capítulo se proporciona una estimación de los costes relacionados con el desarrollo del proyecto. Además, se realiza un breve estudio indicando el posible impacto económico del proyecto. En primer lugar se detallaran los costes derivados del estudio.

12.1. Coste de desarrollo

Debido a que el alcance del proyecto no implica ningún desarrollo experimental, los costes del mismo están directamente relacionados con las horas de trabajo invertidas en el proyecto y el material de soporte para la realización de los cálculos y los informes. A continuación se detallan las partidas relacionadas con estos conceptos.

En lo que se refiere a los costes de personal, estos han sido calculados en base a la experiencia de los ingenieros involucrados en las actividades de desarrollo. Se ha calculado el gasto correspondiente a un ingeniero Junior en 20 euros la hora, mientras que el gasto asociado a un doctor ingeniero se ha valorado en 40 euros la hora. La siguiente tabla ilustra la distribución de estos gastos.

	Coste relativo (€)	tiempo (h)	Total €)
Análisis de viabilidad	20	16	320
Recopilación de información			
- Normativa.	20	32	640
- Bibliografía especializada.	20	64	1280
- Datos motor	20	24	
Análisis de los datos	20	72	1440
programación	20	144	2880
redacción de memoria	20	64	1280
Redacción de anexos	20	104	2080
Revisión	20	32	640
Asesoramiento	40	24	960
TOTAL			11520

Tabla 12. 1 Relación de costes de personal del proyecto.

Aparte de los gastos asociados al personal, el gasto en equipo informático constituye la segunda partida más importante. En este sentido, los gastos más relevantes provienen de la adquisición de las licencias de los programas utilizados durante en desarrollo del proyecto.



Los programas escogidos para la realización del proyecto han sido el paquete Office de Microsoft para las tareas relacionadas con la creación de informes, principalmente debido a su amplia implementación en el mercado y MATLAB para la creación del programa y la ejecución de los cálculos. Se ha escogido MATLAB al ser el programa de cálculo conocido por el autor que mejor se adecuaba a las necesidades del proyecto. Originalmente se planteó la posibilidad de utilizar la aplicación Visual Basic asociada a la hoja de cálculo Microsoft EXCEL para desarrollar los algoritmos del programa con la intención de reducir costes de desarrollo. Esta posibilidad fue finalmente descartada debido a que la complejidad técnica asociada al desarrollo del programa en Visual Basic incrementaría el número de horas de desarrollo del programa anulando el efecto del ahorro en la compra de la licencia de MATLAB. En la siguiente tabla se declaran los gastos asociados al material informático.

	Nº unidades	Coste (€)
Ordenador de sobremesa con licencia de Windows XP	1	600
Licencia de Microsoft Office	1	119
Licencia MATLAB	1	2000
Impresora	1	80
Material de oficina	-	150
TOTAL	-	2949

Tabla 12. 2 Relación de costes de material del proyecto.

A continuación se adjunta una breve estimación del coste de varios conceptos generales que han sido necesarios para el desarrollo del proyecto. Estos conceptos se corresponden principalmente con los desplazamientos realizados por el autor del proyecto para entrevistarse con el doctor ingeniero que ha proporcionado asesoramiento durante el desarrollo del proyecto y el gasto energético generado durante la preparación del programa y los informes asociados.

	coste relativo	Unidades consumidas	Coste (€)
Desplazamientos	0,0675 €/Km	50 km	3,3
Consumo energético	0,092 €/kWh	0,11 kW*550 h	5,57
TOTAL	-	-	8,87

Tabla 12. 3 Otros costes del proyecto.



Con los datos aportados se procede al cálculo del coste total del proyecto que se detalla a continuación.

	Coste (€)
Coste personal	11520
Coste material	2949
Otros gastos	8,87
TOTAL	14477,87

Tabla 12. 4 Total de costes.

El coste final del proyecto asciende aproximadamente a 14500 euros.

12.2. Estimación de impacto económico

En este apartado se procede a explicar el potencial del proyecto para promover actividades de reducción de costes en la industria de la automoción. Antes de continuar, es necesario recordar el enorme coste que supone para la automoción el uso de catalizadores de oxidación. Como se ha explicado anteriormente, estos dispositivos utilizan metales preciosos, en concreto platino y paladio para cumplir con su cometido en la eliminación de contaminantes. Los metales preciosos son materias primas muy caras cuyo coste presenta mucha variabilidad. A continuación se muestra la evolución en el precio de estos metales a lo largo del último año. El primer gráfico que se presenta se corresponde con la evolución del precio del platino.

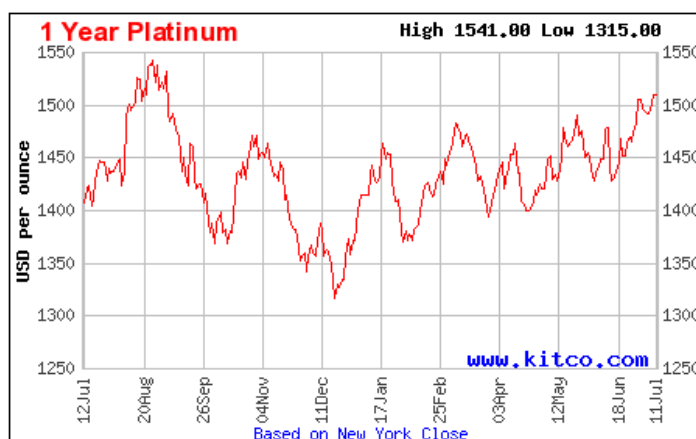


Figura 12. 1 Evolución anual del precio del platino [18].



Una vez presentada la evolución del precio del platino, en el siguiente diagrama se muestra la evolución del precio del paladio.

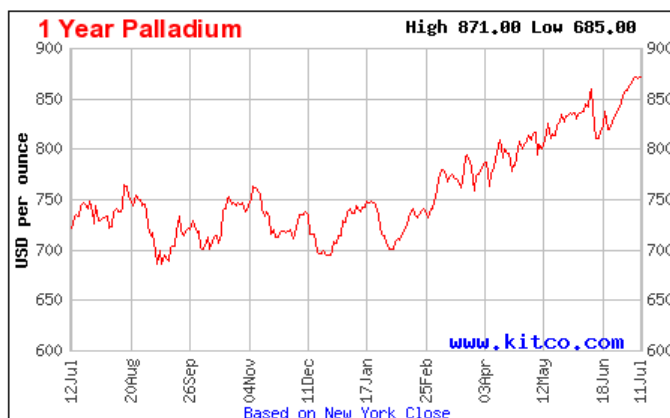


Figura 12. 2 Evolución anual del precio del paladio [16].

Tomando como referencia los últimos datos de los gráficos obtenemos los valores del coste del platino y el paladio en dólares por onzas troyanas y aplicando los factores de conversión correspondientes obtenemos los costes de estos materiales en euro por gramo.

- Coste del platino: 37.10 € / g
- Coste del paladio: 21.54 € / g

Considerando que normalmente un catalizador de oxidación incorpora 4 gramos de metal preciosos en la proporción de 3 partes de platino y 2 partes de paladio es sencillo establecer un coste unitario orientativo de metal precioso por catalizador.

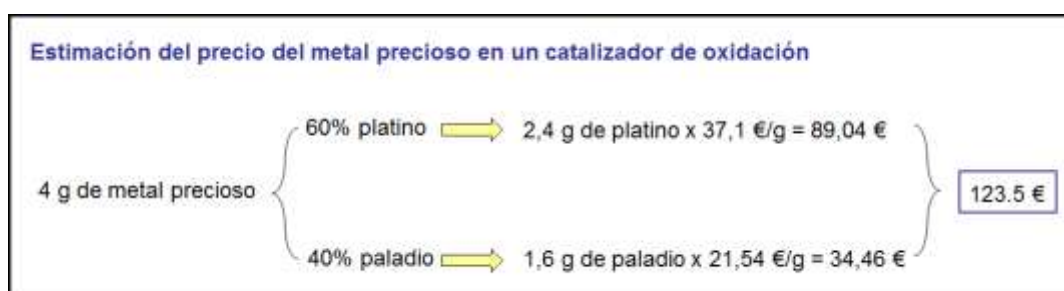


Figura 12. 3 Estimación del coste de metal precioso en un catalizador de oxidación.



Tomando como base los 123.5 euros de coste y teniendo en cuenta los resultados del cálculo expresado en las gráficas que se muestran a continuación.

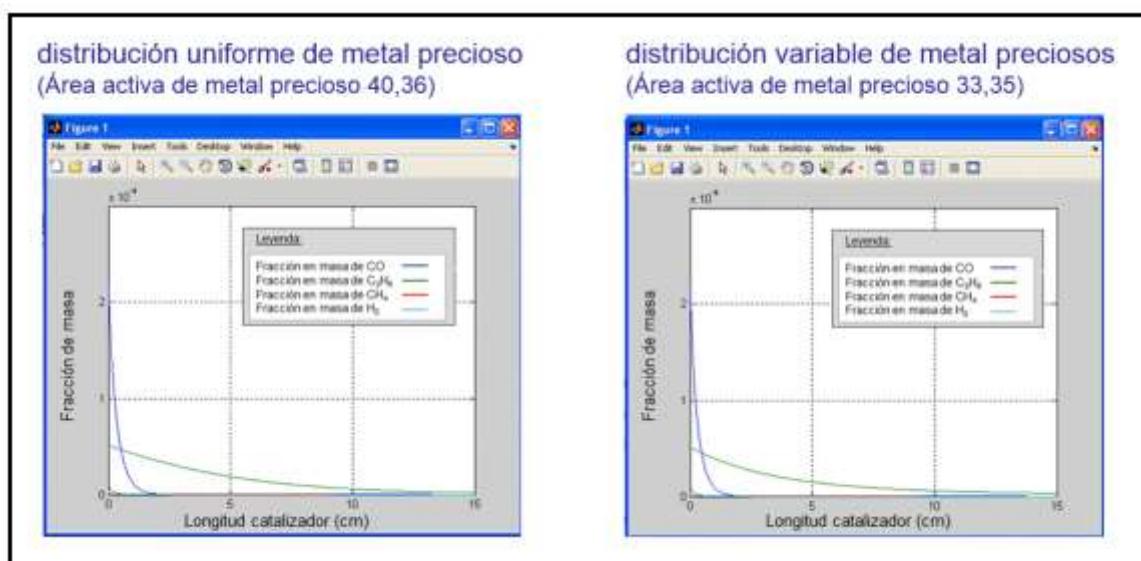


Figura 12. 4 Comparación de rendimientos según la distribución del recubrimiento.

Se deduce que reduciendo en un 17% la cantidad de metal preciosos en el catalizador y modificando la distribución de metales preciosos en el mismo se obtiene una eficacia para el catalizador muy similar a la original. La conclusión resultante es que se puede reducir en un 17% el coste en metales preciosos.

- Reducción de coste unitaria: $123.5 \text{ €} \times 0,17 = 20 \text{ €}$

Considerando una producción anual de 50.000 vehículos la reducción de costes anual para un fabricante podría alcanzar el 1.000.000 €

El cálculo presentado es un ejemplo del posible impacto económico del proyecto una vez implementado en la industria, no se han tenido en cuenta los costes derivados del ajustar experimentalmente los resultados del modelo a un tipo de vehículo concreto.





Conclusiones

A raíz de la preparación del modelo teórico que sustenta el programa y a partir del desarrollo del mismo y de la interpretación de sus resultados se deducen las siguientes conclusiones.

- Tal como se esperaba, el programa muestra que es necesario que el catalizador alcance una temperatura mínima de trabajo para operar de una manera eficiente. Esta temperatura mínima, denominada temperatura de light off, se ha mencionado anteriormente durante la memoria y se sitúa alrededor de los 520 K.
- Se ha podido confirmar como la cantidad de metal precioso añadida en el sustrato del catalizador influye notablemente en el desempeño del mismo. El programa muestra como incrementando la cantidad de metal precioso aumenta el rendimiento del catalizador.
- Los resultados de los cálculos demuestran que la mayor parte de las reacciones de oxidación ocurren en la zona frontal del catalizador, principalmente debido a que es donde la concentración de reactivos es más alta. Este hecho permite sugerir el diseño de catalizadores en los que la distribución de metal precioso incluya mayor concentración de metales en la zona frontal del catalizador para mejorar su aprovechamiento.
- El resultado del cálculo del incremento de la temperatura adiabática del catalizador ha mostrado que el aumento de temperatura debido a las reacciones que suceden en el interior del catalizador es muy pequeño. Este hecho es debido a que la concentración de contaminantes en los gases de escape es considerablemente baja. Esto es importante, puesto que implica que el incremento de temperatura que debe sufrir el catalizador para alcanzar el punto de trabajo óptimo debe obtenerse a partir del calor aportado por los gases de escape provenientes del motor.
- Al contrario de lo que se supuso originalmente, la oxidación del hidrógeno en forma de gas presente en los gases de escape no implica un incremento sustancial en la temperatura del catalizador. Aparte del monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados, se decidió incluir este compuesto en el estudio por su posible influencia en el aumento de la temperatura de trabajo del reactor. Una vez efectuados los cálculos, se ha observado que las bajas concentraciones de hidrógeno en los gases de escape no son suficientes para incrementar la temperatura del catalizador de una manera relevante.





Agradecimientos

Este proyecto ha sido posible fundamentalmente gracias al soporte de mi familia y especialmente al de mi mujer, que siempre ha estado a mi lado brindándome su apoyo y ha sabido soportar estoicamente el tiempo que he dejado de dedicarle para completar el presente proyecto.

Por otra parte, mi más sentido agradecimiento a mi tutor de proyecto, Francesc Recasens, por guiarme durante esta ardua tarea y por su paciencia cada vez que mis compromisos profesionales ha afectado al desarrollo del proyecto.

También quiero hacer mención especial a mis padres, ya que sin su ayuda nada de esto habría sido posible.





Bibliografía

Referencias bibliográfica

- [1] American Institute of Chemical Engineers. Typical conversion curve for a Pt/Al₂O₃ catalyst. 1974.
- [2] Car-engineer. Emitec's E-SCR system for NO_x. Julio 2013.
[<http://www.car-engineer.com/emitecs-e-scr-system-for-nox-reduction>, junio 2014].
- [3] Dieselnet. Diesel Filter Systems. Junio 2005.
[https://www.dieselnet.com/tech/dpf_sys.php, Mayo 2013].
- [4] Encyclopaedia Britannica. Diesel Engine. 20 Marzo 2013.
[<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/162716/diesel-engine>, mayo 2014].
- [5] Fuller, Ensley & Giddings. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium: the effect of structure on collision cross sections. *Journal of Physical Chemistry*. vol. 73, p. 3679–3685, 1969.
- [6] García de Jalón, Javier. Aprende MATLAB 6.5 como si estuviera en primero. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 2004.
- [7] Global Auto News. Hybrid & Clean Diesel. 1 Abril 2013.
[http://www.global-atonews.com/board/view.php3?table=bd_009&page_num=41&idx=2455&keyfield=&key=, abril 2014].
- [8] Hugengineering. Selektive Catalytic NO_x Reduction (SCR). 2014.
[<http://www.hug-eng.ch/en-scr.html>. junio 2014].
- [9] Johnson Matthey LTD. Palladium use in Diesel Oxidation Catalyst. 2009.
[<http://www.platinum.matthey.com/documents/market-review/2009/special-featuredownloads/palladium-use-in-diesel-oxidation-catalysts-.pdf>, junio 2014].
- [10] Kim, Young-Deuk, Jeong, Soo-Jin & Kim, Woo-Seung. Optimal design of axial noble



metal distribution for improving dual monolithic catalytic converter performance. *Chemical Engineering Science*, nº 64, pp. 1373-1383. 2008.

[11] Massachusetts Institute of Technology. 3.6 Diesel Cycle. 6 agosto 2006.

[<http://web.mit.edu/16.unified/www/SPRING/propulsion/notes/node26.html>, mayo 2014]

[12] Mecánica Virtual. Sistemas Anticontaminación, Sistema de filtración de partículas diesel sin aditivo. 2014.

[<http://www.aficionadosalamecanica.net/filtro-de-particulas-sin.htm>, junio 2014].

[13] Ministerio de agricultura alimentación y medio ambiente, Gobierno de España. PERFIL AMBIENTAL DE ESPAÑA 2008. Madrid, 2008.

[14] Mudd G. M & Glaister B. J. The Environmental Costs of Platinum-PGM Mining: An Excellent Case Study In Sustainable Mining. Monash University, CLAYTON, Victoria, 2009.

[15] NGK Insulators LTD. NGK starts mass production of hexagonal cell ceramic substrates for automotive catalytic converters. NGK Insulators LTD. 3 julio 1998.

[<http://www.ngk.co.jp/english/news/1998/0703.html>, junio 2014].

[16] Palladium price.org

[<http://palladiumprice.org/palladium-price-history.html>. Julio 2014].

[17] Payri.F & Desantes j.M. Motores de combustión interna alternativos. Barcelona: Reverté. 2011.

[18] Platinum price.org

[<http://platinumprice.org/platinum-price-history.html>. Julio 2014].

[19] Rakopoulos, Constantine D & Giakoumis, Evangelos G. Diesel Engine Transient Operation. Londres: Springer, 2009.

[20] Royal Society of Chemistry. The evolution of catalytic converters. 2014.



[<http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2011June/TheEvolutionOfCatalyticConverters.asp>, mayo 2014].

[21] Unión Europea. Reglamento (CE) n° 443/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009. pp. 1-15.

[22] Voltz S. E, Morgan C. R, Liederman D & Jacob S. M. Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. n° 12, pp. 294-301. 1973.



Bibliografía complementaria

Al-Adwani S. M, Soares J & Epling W. S. Evaluating the Effects of Precious Metal Distribution along a Monolith-Suported Catalyst for CO oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 6672-6679. 2012.

Alvaréz Flórez, J. A & Callejón Agramunt, I. Máquinas térmicas motoras -1. Barcelona: Edicions UPC. 2002.

Çengel Y. A & Ghajar A. J. Transferencia de calor y masa fundamentos y aplicaciones. México, D.F: McGraw Hill, 2011.

Eastwood P. Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment. Baldock: Research Studies Press Ltd. 2000.

Konstantas G & Stamatelos A. Modeling Three-way Catalytic Converters: An effort to predict the effect of Precious Metal Loading. University of Thessaly, Volos, 2004.

Lepreux O. Model-based Temperature Control of a Diesel Oxidation Catalyst. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS , Paris, 2009.

Pontikakis G. N. Modeling, Reaction Schemes and Kinetic Parameter Estimation in Automotive Catalytic Converters and Diesel Particle Filters. University of Thessaly, Thessaloniki, 2003.



